

Synthese und röntgenographische
Charakterisierung von Polyanionen in
Ammoniakaten unter besonderer Berücksichtigung
der homoatomaren Polyanionen des Arsens,
Antimons und Bismuts



Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Tobias Hanauer

Regensburg, im Februar 2007

Diese Arbeit entstand in der Zeit von September 2003 bis Februar 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn Professor Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch eingereicht am:

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:	Professor Dr. M. Scheer
Erster Gutachter:	Professor Dr. N. Korber
Zweiter Gutachter:	Professor Dr. R. Winter
Dritter Prüfer:	Professor Dr. G. Schmeer

Tag der Promotion: 14.02.2007

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Leitung von Prof. Dr. N. Korber angefertigt. Da ich diese Zeit immer in guter Erinnerung behalten werde, will ich an dieser Stelle meinen Dank all jenen aussprechen, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen der Arbeit und zur Gestaltung des Umfelds beigetragen haben.

Insbesondere möchte ich natürlich Herrn Prof. Dr. N. Korber danken, sowohl für die Überlassung dieses interessanten und umfangreichen Themas als auch für seine Unterstützung während der Bearbeitungszeit und den großen Freiraum bei der Bearbeitung meines Themas.

Weiterhin all meinen Kollegen am Arbeitskreis für ihre Hilfe während der letzten Jahre.

Danken will ich auch den Mitarbeitern am Lehrstuhl von Prof. Pfitzner, besonders Frau Dr. M. Andratschke für die Anfertigung der Pulverdiffraktogramme, sowie Herrn Dr. M. Zabel und den Mitarbeitern der Zentralen Analytik für Messzeit und Hilfe am IPDS.

Schließlich möchte ich mich auch bei all meinen Studienkollegen und Freunden für eine schöne Studienzeit, ihre moralische Unterstützung und besonders auch für die „langen“ Nachmittage bedanken.

Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank natürlich meiner Freundin und meinen Eltern!

Abkürzungsverzeichnis

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
2,2,2-crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10diazabicyclo[8.8.8]haxacosan
Me	Methyl, $-\text{CH}_3$
Ph	Phenyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
Et	Ethyl, $-\text{C}_2\text{H}_5$
i-Pr	<i>iso</i> -Propyl, $-\text{C}_3\text{H}_7$
n-Bu	<i>n</i> -Butyl, $-\text{C}_4\text{H}_9$
EtOH	Ethanol
Pn	Pnikogen
TMEDA	Tetramethylethyendiamin
DME	Dimethoxyethan
NMe_4^+	Tetramethylammonium-Kation
vdW	van der Waal
PPh_4^+	Tetraphenylphosphonium-Kation
en	Ethylendiamin
NEtMe_3^+	Ethyltrimethylammonium-Kation
NMe_4^+	Tetramethylammonium-Kation
tol	Toluol
PMDETA	Pentamethyldiethyltriamin
Cy	Cyclohexyl, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$
R	(organischer)Rest
NBu_3Me^+	Tributylmethylammonium-Kation
DMF	Dimethylformamid
Cp^*	Pentamethylcyclopentadien
NPr_4^+	Tetrapropylammonium-Kation
$(\text{PPh}_3)_2\text{N}^+$	Bis(Triphenylphosphin)imminium-Kation

1 EINLEITUNG	8
2 ALLGEMEINER TEIL	12
2.1 Apparaturen und Arbeitstechniken	12
2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen	12
2.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	14
2.2 Analytik	15
2.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse und Einkristallpräparation	15
2.2.1 Pulverdiffraktometrie	16
2.3 Verwendete Software	17
3 SPEZIELLER TEIL	18
3.1 Ausgangssubstanzen	18
3.1.1 Alkalimetalle	18
3.1.1.1 Darstellung von Rubidium und Cäsium	18
3.1.1.2 Destillative Reinigung von Rubidium und Cäsium	19
3.1.1.3 Seigern von Kalium und Natrium	20
3.1.1.4 Lithium und Erdalkalimetalle	20
3.1.2 Andere Ausgangssubstanzen aus eigener Herstellung	20
3.1.2.1 Festkörpersubstanzen	20
3.1.2.2 Andere Darstellungsmethoden	22
3.1.3 Sonstige Edukte	23
3.1.3.1 Kronenether und Kryptanden	23
3.1.3.2 Sonstiges	23
3.2 Heptapniktide Pn_7^{3-}	24
3.2.1 Einführung	24
3.2.2 Heptaarsenide As_7^{3-}	25
3.2.2.1 Einführung	25
3.2.2.2 Darstellung von $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ [102]	26
3.2.2.3 Darstellung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ [27]	26
3.2.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	27
3.2.2.5 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$	31
3.2.2.6 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$	35
3.2.2.7 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	41
3.2.2.8 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	47
3.2.2.9 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$	54
3.2.2.10 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ [27]	60
3.2.2.11 Diskussion und Zusammenfassung	65
3.2.3 Heptaantimonide Sb_7^{3-}	70
3.2.3.1 Einführung	70
3.2.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$	70
3.2.3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	75
3.2.3.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$	79
3.2.3.5 Diskussion und Zusammenfassung	83
3.2.4 Heptapniktide mit As/Sb Mischbesetzung	85
3.2.4.1 Einführung	85
3.2.4.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$	85
3.2.4.3 Diskussion und Zusammenfassung	90
3.2.5 Zusammenfassung und Diskussion	91
3.3 Substituierte Heptapniktide	93
3.3.1 Einführung	93
3.3.2 Monoalkylierte Heptaarsenide $[\text{As}_7\text{R}]^{2-}$	93

3.3.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$	93
3.3.2.2 Diskussion und Zusammenfassung	98
3.3.3 Hydrogenpolyarsenide $[\text{As}_7\text{H}]^{2-}$	100
3.3.3.1 Einführung	100
3.3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$	100
3.3.3.3 Diskussion und Zusammenfassung	104
3.3.4 Phenylierte Heptapniktide $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$	105
3.3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$	105
3.3.4.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	111
3.3.4.3 Diskussion und Zusammenfassung	117
3.4 Oligomere $(\text{As}_7)_n^{x-}$	119
3.4.1 Einführung	119
3.4.2 As_{14}^{4-}	119
3.4.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$	119
3.4.3 Zusammenfassung und Diskussion	124
3.5 Undecapniktide Pn_{11}^{3-}	125
3.5.1 Einführung	125
3.5.2 Undecaarsenide As_{11}^{3-}	127
3.5.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$	127
3.5.3 Undecaantimonide Sb_{11}^{3-}	132
3.5.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$	132
3.5.3 Zusammenfassung und Diskussion	137
3.6 Zyklische Polypniktide	140
3.6.1 Einführung	140
3.6.2 Tetraarsenide As_4^{2-}	141
3.6.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$	141
3.6.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	145
3.6.3 Hexaarsenide As_6^{4-}	149
3.6.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$	149
3.6.4 Zusammenfassung und Diskussion	154
3.7 Bismutide	156
3.7.1 Einführung	156
3.7.2 Dibismutide Bi_2^{2-}	156
3.7.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	156
3.7.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	161
3.7.2.3 Diskussion und Zusammenfassung	165
3.7.3 Polybismutide	166
3.7.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$	166
3.7.3.2 Diskussion und Zusammenfassung	173
3.8 Zyklische Phenylsubstituierte Anionen mit Gruppe 14/15 Elementkombinationen	174
3.8.1 Einführung	174
3.8.2 <i>cyclo</i> - $[\text{Sb}(\text{Ph})\text{SbSn}(\text{Ph}_2)\text{Sn}(\text{Ph}_2)\text{Sb}]^{2-}$	174
3.8.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$	174
3.8.2.2 Diskussion und Zusammenfassung	178
3.9 Selenide	179
3.9.1 Einführung	179
3.9.2 Gemischtkationische Di- und Triselenide	179
3.9.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	179
3.9.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$	185
3.9.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	190
3.9.3 Zusammenfassung und Diskussion	194
3.10 Nebenprodukte	195
3.10.1 PnPh_2^- Anionen	195
3.10.1.1 Darstellung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2$	195

3.10.1.2 Darstellung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2 \cdot 3\text{NH}_3$	195
3.10.1.3 Darstellung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{BiPh}_2$	195
3.10.2 Monohydrogenpniktide PnH^{2-}	195
3.10.2.1 Darstellung von $\text{K}_2\text{AsH} \cdot 2\text{NH}_3$	195
3.10.2.2 Darstellung von $\text{K}_2\text{SbH} \cdot 4\text{NH}_3$	195
4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	196
5 ANHANG	199
5.1 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	199
5.1.1 $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	199
5.1.2 $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$	201
5.1.3 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$	203
5.1.4 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	209
5.1.5 $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	211
5.1.6 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$	217
5.1.7 $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	220
5.1.8 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$	222
5.1.9 $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	225
5.1.10 $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$	229
5.1.11 $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$	231
5.1.12 $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$	234
5.1.13 $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$	239
5.1.14 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$	241
5.1.15 $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$	244
5.1.16 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$	249
5.1.17 $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$	252
5.1.18 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$	253
5.1.19 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$	257
5.1.20 $[(\text{Rb}_{0,65}\text{Cs}_{0,35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$	258
5.1.21 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$	260
5.1.22 $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	263
5.1.23 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$	265
5.1.24 $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$	267
5.1.25 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$	268
5.1.26 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	271
5.1.27 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$	271
5.1.28 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	272
5.2 Abbildungsverzeichnis	273
5.3 Tabellenverzeichnis	276
5.4 Literaturverzeichnis	279

1 Einleitung

Die Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel für die Untersuchung von Polyanionen der Gruppe 14 und 15 ist nicht neu. Bereits 1891/92 wurden von A. C. Joannis Arbeiten mit Alkalimetalllösungen in flüssigem Ammoniak und Blei durchgeführt, er eine Farbveränderung von blau nach grün feststellen konnte [1,2]. In den ersten beiden Jahrzehnten des zwanzigsten Jahrhunderts wurde von C. A. Kraus und F. H. Smyth anhand elektrolytischer Untersuchungen festgestellt, dass entsprechende Lösungen Alkalimetallpolyplumbide enthalten müssen [3-5]. Durch potentiometrische Untersuchungen gelang es E. Zintl die Zusammensetzung dieser gelösten Verbindungen als A_4Pb_9 zu identifizieren [6]. Solche von E. Zintl als „polyanionige Salze“ bezeichneten Verbindungen konnten von ihm auch für viele andere Elemente der vierten bis sechsten Hauptgruppe nachgewiesen werden. Darunter fallen Substanzen wie K_2S_2 , Na_2Te_4 , Na_3As_7 , Na_3Sb_7 , Li_3As oder $NaSb$ [6,7]. Solche Verbindungen von Metallen und Halbmetallen der dritten bis sechsten Hauptgruppe mit Alkali- und Erdalkalimetallen, die sich von anderen Metall-Metall Legierungen durch ihren ausgeprägten heteropolaren Charakter unterscheiden, werden nach Anregung von F. Laves und H. W. Kohlschütter Zintlphasen bzw. die enthaltenen Anionen Zintlanionen genannt [8,9]. Die von E. Zintl für derartige Verbindungen aufgestellte Regel besagt, dass die elektronegativere Komponente formal durch vollständige Elektronenübertragung anionischen Charakter erhält. Nach erfolgter Elektronenübertragung vom elektropositiven auf das elektronegative Element bildet dieses Teilstrukturen aus, welche der Atomanordnung in den Strukturen eines Elements mit gleicher Valenzelektronenkonfiguration entsprechen (z.B. Thallium-Teilstruktur in $NaTl$ wie Diamant [10]). Durch W. Klemm und E. Busmann wurde diese Regel ausgeweitet, so dass man heute im Allgemeinen von einer Zintl-Klemm-Busmann Regel spricht [11,12]. Danach bilden die am Aufbau der Anionenstruktur beteiligten Atome entsprechend dem Bestreben, die Oktettkonfiguration zu erreichen, $8-N$ Bindungen aus, wobei N der Gruppennummer entspricht. Die Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel bringt allerdings das Problem der Thermolabilität entstehender Solvatkristalle mit sich, weswegen ein Großteil der Forschung auf dem Gebiet der Zintlanionen in anderen Lösungsmitteln wie z.B. Ethylendiamin betrieben wurde. Dieses Problem konnte aber inzwischen durch fortgeschrittene Methoden der Tieftemperatur-Einkristallpräparation und -Röntgenstrukturanalyse weitgehend ausgeschaltet werden [13]. Ansonsten gleicht flüssiger Ammoniak in seinen Eigenschaften sehr stark dem Wasser, von dem er sich neben seinem tieferen Siedepunkt vor allem durch seine niedrigere Dielektrizitätskonstante unterscheidet. Durch die zum Flüssighalten des Ammoniaks benötigten tiefen Temperaturen ergibt sich andererseits auch ein großer Vorteil. Dadurch ist es möglich

lediglich kinetisch stabile Verbindungen zu isolieren, die bei höheren Temperaturen wie in anderen Lösungsmitteln oder gar bei Hochtemperaturfestkörpersynthesen nicht auftreten würden bzw. sofort zu thermodynamisch stabilen Produkten weiterreagieren würden.

Diese Arbeit beschäftigt sich nun vor allem mit homo- und heteroatomaren Zintl-anionen der vierten bis sechsten Hauptgruppe, wobei das Hauptaugenmerk auf Verbindungen des Arsens, Antimons und Bismuts liegt. Diese sind im Gegensatz zu Verbindungen des Phosphors weit weniger gut untersucht. Die wohl bekanntesten molekularen Polyphosphide wie auch Polyarsenide und Polyantimonide sind dabei die Nortricyclan- [14] und Trishomocuban- [15] analogen Pn_7^{3-} und Pn_{11}^{3-} Anionen. Diese lassen sich ganz klassisch über Hochtemperatursynthesen aus den Elementen der fünften Hauptgruppe (Pn) und elementarem Alkalimetall (z.B. $\text{Pn} = \text{As}$; $\text{M} = \text{Li-Cs}$ für M_3Pn_7 [16-22]; $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$ für M_3Pn_{11} [20,23,24]) darstellen. Daneben können z.B. die Heptaarsenidverbindungen $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_3\text{As}_7 \cdot \text{OEt}_2$ und $[\text{Li}(\text{DME})]_3\text{As}_7 \cdot \text{OEt}_2$ [25,26] aus den Precursoren Lithium-tetrakis(silylarsanyl)alanat und Lithium-bis(trimethylsilyl)arsanid-Tetrahydrofuran in organischen Lösungsmitteln dargestellt werden. Schließlich lassen sich die Heptaarsenide ebenso wie die Heptaphosphide auch durch direkte Reduktion in bzw. durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak gewinnen [27-32]. Anders als auf dem Gebiet der Heptaphosphide sind von den Heptaarseniden und Heptaantimoniden nur sehr wenige bzw. gar keine Ammoniakate bekannt, da sich diese im Ammoniak anscheinend viel besser lösen. Die Synthese solcher Ammoniakate durch Einsatz von komplexierenden Liganden (Kronenether, Kryptand) und durch Ionenaustausch mit voluminösen organischen Kationen stellt einen großen Teil dieser Arbeit dar. Dabei wurde auch versucht die einzelnen Anionen mit Substituenten zu versehen, Heteroatome in das Grundgerüst einzubauen und polymere Anionen zu gewinnen. Polymere Anionen, die aus Pn_{11}^{3-} oder Pn_7^{3-} -Anionen aufgebaut sind, sind im Gegensatz zu Polyanionen der vierten Hauptgruppe (vor allem Germanium) nur sehr wenige bekannt. Ausgehend vom Ge_9^{4-} Anion [33] sind dort $[(\text{Ge}_9)_2]^{6-}$ Dimere [33], $[(\text{Ge}_9)_3]^{6-}$ Trimere [34], $[(\text{Ge}_9)_4]^{8-}$ Tetramere [35] und $1^\infty\{[\text{Ge}_9]\}^{2-}$ Polymere [36] bekannt. Dagegen existieren nur Kristalldaten von zwei Pn_{22}^{4-} Anionen in $(\text{NEtMe}_3)_4\text{P}_{22} \cdot 2\text{NH}_3$ [37] und $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]\text{As}_{22} \cdot 4\text{DMF}$ [38] und einem Pn_{14}^{4-} Anion in $\text{Na}_4\text{P}_{14} \cdot 6\text{en}$. Dazu kommt noch ein SnAs_{14}^{4-} in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{SnAs}_{14}$ [38], in dem die beiden As_7 -Einheiten über ein Zinn-Heteroatom verbunden sind. Andere oligomere oder polymere Polyphosphide wie P_{21}^{3-} , [39] formal ein Trimer von P_7 , sind stärker kondensierte Strukturen. An substituierten Verbindungen sind Verbindungen mit dreifach substituierten Pn_7 oder Pn_{11} Einheiten $[\text{P}_{11}(\text{SiMe}_3)_3]$, $[\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3]$, die einfach substituierten RPn_7^{2-} in $[\text{PPh}_4][(\text{PCH}_2)_7]$ und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2[(\text{PCH}_2)\text{As}_7]$ sowie die Hydrogen-Polyphosphide HP_7^{2-} und HP_{11}^{2-} in

[PPh₄]₂HP₇ · 3NH₃ und [NBuMe₃]₂[HP₁₁] bekannt.[40-43] Dazu kommt noch die Verbindung [K(2,2,2-crypt)]₃As₁₁Te [44] mit As₁₁Te³⁻ Anionen, während Hydrogen-Polyarsenide bisher unbekannt waren. Ebenso sind nur wenige Verbindungen bekannt, in denen einzelne Atome von Pn₇³⁻ oder Pn₁₁³⁻ Anionen durch Heteroatome der gleichen Gruppe ersetzt sind. Ausgehend vom As₇³⁻ mit Sb als Heteroatom sind die Verbindungen K₃As_{6,60}Sb_{0,40} und K₃As_{2,50}Sb_{4,50} röntgenographisch charakterisiert [45]. Dabei handelt es sich allerdings um Verbindungen, in denen die Arsen- und Antimonatome statistisch verteilt vorliegen. Für dieses Teilgebiet der vorliegenden Arbeit wurden besonders Verbindungen als Edukte verwendet, von denen bekannt war, bzw. von denen angenommen wurde, dass sie sich im Gegensatz zu Verbindungen mit den Pn₇³⁻ und Pn₁₁³⁻ Anionen in flüssigem Ammoniak inkongruent lösen. Solche Verbindungen sind insbesondere die Hexapniktide A₄Pn₆ [46-48] und die so genannten metallischen Salze A₅Pn₄ [49]. Diese Verbindungen sind auch anderweitig interessant. Die Pn₆⁴⁻ Anionen gehören zu den wenigen Anionen der fünften Hauptgruppe mit Mehrfachbindungsanteilen, zu denen auch noch die *catena*-Polyphosphide P₃⁴⁻ und P₄⁵⁻ [50] und die zyklischen, aromatischen P₅⁻ [51], P₄²⁻ [52], As₄²⁻ [53], Sb₄²⁻ [54] und Bi₄²⁻ [55,56] gehören. Auch die einfachen zweiatomigen Spezies konnten durch kinetische Stabilisierung mit großen Liganden gewonnen werden, wie es in der Verbindung [{2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂]₂H₃C₆]₂Pn₂ [57] der Fall ist. Die so genannten metallischen Salze A₅Pn₄ und A₃Pn₂ enthalten, anders als die Summenformel vermuten ließe keine Pn₄⁵⁻- und Pn₂³⁻-Anionen, sondern Pn₄⁴⁻- und Pn₂²⁻-Anionen und ein zusätzliches delokalisiertes Elektron. Diese Verbindungen lösen sich vermutlich daher auch mit der für Alkalimetalle typischen blauen Farbe in flüssigem Ammoniak. Aufgrund dieses Verhaltens sind sie daher von besonderem Interesse für Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Weiterhin wurden auch Versuche unternommen gemischte phenylsubstituierte Polyanionen der vierten und fünften Hauptgruppe zu synthetisieren. Dazu wurden verschiedene Phenylzinnchloride mit Zintlanionen der fünften Hauptgruppe umgesetzt. Die Einführung von Phenylsubstituenten eröffnet dabei die Möglichkeit zur Synthese neuer Polyanionen, wie von K. Wiesler mit den Anionen Sn₃Ph₆²⁻ oder Sb₂Ph₃³⁻ [58,59] bereits gezeigt werden konnte.

Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit gemischtkationischen Polyseleniden, von denen bisher noch keinerlei Beispiele bekannt waren.

Ein besonderes Augenmerk wurde bei allen untersuchten Verbindungen auch auf N-H···N und N-H···O Wasserstoffbrückenbindungen gelegt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse sind im Wesentlichen der Grundlagenforschung zuzurechnen. Solche Arbeiten sind aber speziell auf dem Gebiet der

Anorganischen Chemie im Vergleich zu angewandten Fragestellungen nicht minder wichtig, da bei sehr vielen anorganischen Reaktionen noch nicht einmal die Reaktionsprodukte bekannt sind. Dies ist selbst bei scheinbar ganz einfachen Reaktionen, wie es z.B. das Lösen von binären Festkörpern in flüssigem Ammoniak darstellt, der Fall. Für jede Reaktion ist aber das Wissen um ihre Produkte das grundlegendste Minimum um mehr über mögliche Reaktionsabläufe zu erfahren und allgemein ein tieferes Verständnis der Chemie einer Verbindung oder eines Elements zu gewinnen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen deshalb auch einen kleinen Beitrag dazu leisten die Produktpalette von Reaktionen homoatomarer Polyanionen, besonders des Arsens, Antimons und Bismuts, in flüssigem Ammoniak aufzuklären.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Apparaturen und Arbeitstechniken

2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Aufgrund ihrer Reaktivität mit Luftbestandteilen, vor allem Luftsauerstoff und Wasser; erfordern manche Substanzen besondere Geräte und Arbeitsweisen, die einen strikten Ausschluss von Luft ermöglichen und daher über die Standardmethoden der Chemie [60] hinausgehen. Diese Techniken sind teilweise schon seit langem bekannt [60], werden aber laufend verbessert, so dass heute allgemein von modifizierter Schlenk-Technik gesprochen wird.

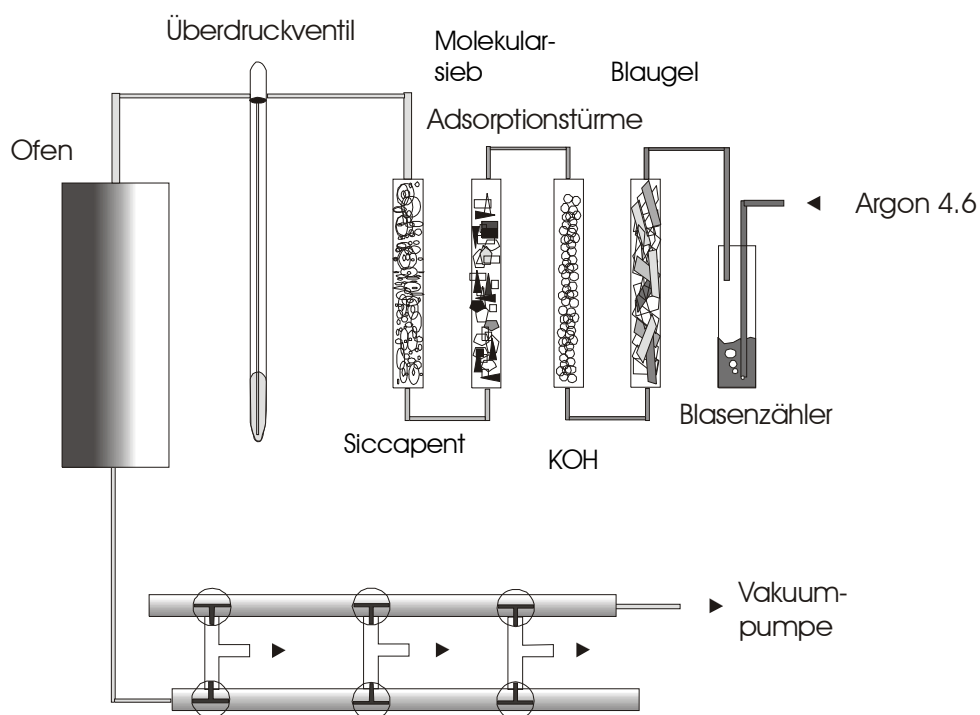


Abbildung 1: Evakuierbare Schutzgasanlage.

Je nach Anforderung wurde zur Arbeit unter Luftausschluss ein Handschuhkasten oder eine evakuierbare Schutzgasanlage verwendet. Der Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, Fa. M. Braun, Garching) wurde mit Argon 4.8 (Reinheit 99.998%, Messer Griesheim) betrieben, womit bei sorgfältigem Arbeiten Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen von weniger als 1 ppm erreicht werden konnten. Für die Schutzgasanlage wurde weniger reines Argon 4.6 (Messer Griesheim) verwendet, welches allerdings sukzessive in Adsorptionstürmen über Blaugel (VWR

International), Kaliumhydroxid (Schuppen, VWR International), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Riedel de Haën) und Sikapent[®] (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Indikator, VWR International) getrocknet wurde. Um Fremdgasspuren (O₂, N₂) zu entfernen wurde es außerdem über einen 750 °C bis 850 °C heißen Titanschwamm geleitet. Das so gereinigte Argon konnte über die Abgriffe der Schutzgasanlage entnommen werden, wobei ein zwischengeschaltetes Quecksilberüberdruckventil Druckschwankungen im System ausgleicht. Der Argondurchfluss konnte über einen Blasenähler kontrolliert werden. Das bei Bedarf ebenfalls an der Schutzgasanlage anliegende Vakuum wurde mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Saskia PK 4D, Ilmvac) erzeugt. Für die Druckmessung wurde ein Wärmeleitungsmanometer (Pirani, Leybold TR211) verwendet.

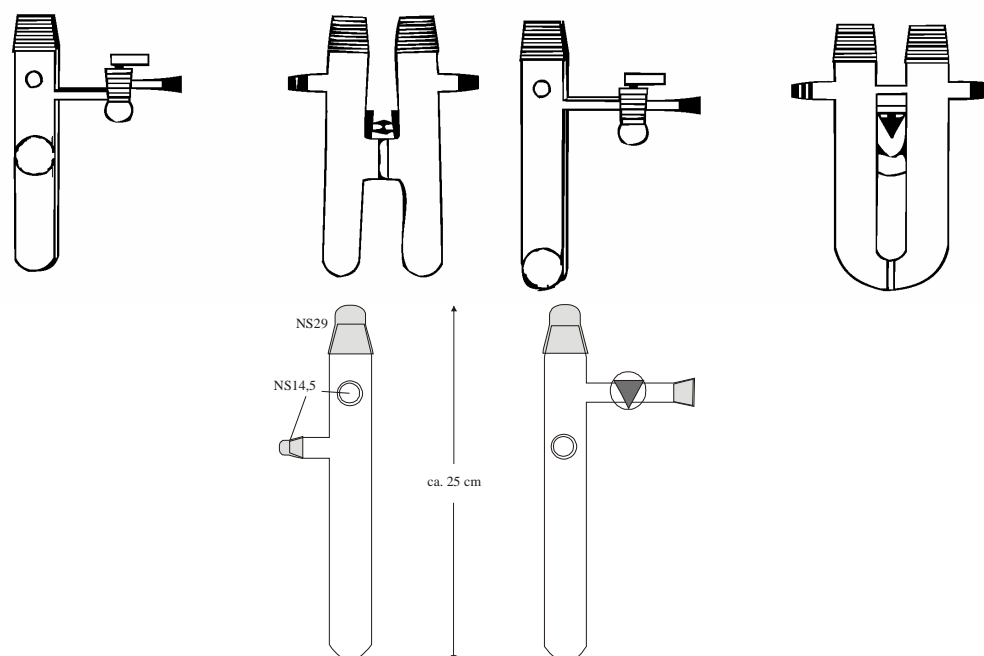


Abbildung 2: Verwendete Reaktionsgefäße in Frontal- und Seitenansicht. Von oben links: H-Rohr, U-Rohr, Schlenkrohr.

Als Reaktionsgefäße wurden verschiedene Typen von Schlenkrohren oder U- und H-Rohre verwendet, die über Glasschliffverbindungen (meist NS14.5) an die Schutzgasanlage angeschlossen werden konnten. Als Dichtmaterial für alle Arten von Schliffverbindungen (auch Kappen und Hähne) wurde Ramsey-Fett (weich, Leybold) oder Schmierpaste KEL[®]-F (Roth) verwendet. Die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch je dreimal im dynamischen Vakuum ausgeheizt und nach dem Erkalten mit Argon gespült, um letzte Spuren von Feuchtigkeit möglichst vollständig zu entfernen.

2.1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Gasförmiger Ammoniak (Linde AG) wurde in eine mit etwas Natrium befüllte und mit Isopropanol/Trockeneis gekühlte Kühlfalle kondensiert und so im flüssigen Zustand (Sdp. – 33.42 °C [61]) gelagert. Damit konnten letzte Spuren an Wasser entfernt werden. Zum Befüllen von Reaktionsgefäßen mit flüssigem Ammoniak werden diese evakuiert und in einem Isopropanol/Trockeneis Bad gekühlt. Nach Entfernen des Kühlbads am Vorratsbehälter kondensiert das trockene Ammoniak im Reaktionsgefäß. Ein eingebautes Quecksilberüberdruckventil dient zum Abfangen von Druckschwankungen. Das Reaktionsgefäß kann auch mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, wobei das Kühlbad des Vorratsgefäßes aber nicht entfernt werden sollte um heftiges Spritzen durch Siedeverzüge zu vermeiden.

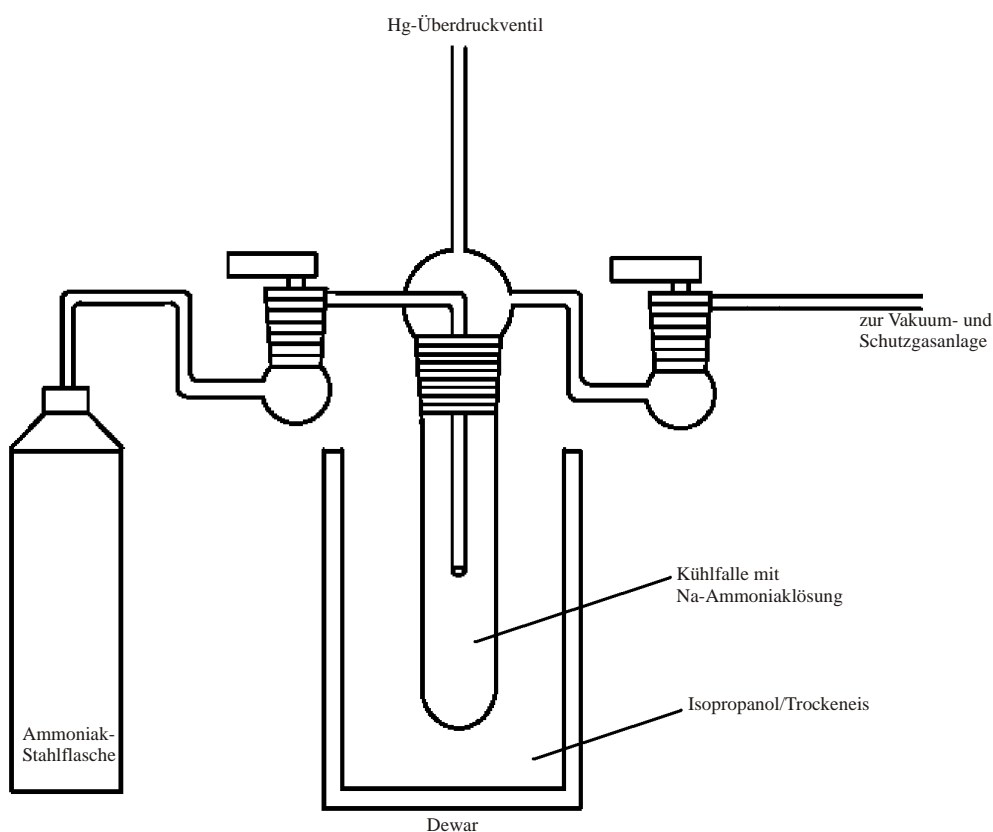


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Anlage zur Trocknung und Lagerung von flüssigem Ammoniak.

2.2 Analytik

2.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse und Einkristallpräparation

Alle aus den Reaktionsgefäßen isolierten Kristalle wurden durch Röntgenbeugung am Einkristall strukturell charakterisiert. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden ausschließlich mit einem Image Plate Diffraction System IPDS (Stoe&Cie, Darmstadt) durchgeführt. Dabei wurde graphitmonochromatisierte Molybdän- K_{α} Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet. Die Kristalle wurden dabei während der gesamten Zeit im Stickstoffstrom bei $-150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt (Cryostream Controller 700, Oxford Cryosystems).

Einzelheiten zum Prinzip der Röntgenbeugung finden sich in zahlreichen Lehrbüchern [62-65], weswegen hier nicht genauer darauf eingegangen wird.

Die Bestimmung der Reflexlagen und die Messung der Intensitäten erfolgten über eine so genannte Imaging Plate. Dabei ist diese Imaging Plate mit Europium(II)-dotiertem Bariumbromidfluorid beschichtet. Auftreffende Röntgenstrahlen oxidieren Europium(II) zu Europium(III), wobei das freiwerdende Elektron ein F-Zentrum bildet. Damit ist ein latentes Bild entstanden. Anschließende Bestrahlung der F-Zentren mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$) führt zur Reduktion der Europium(III) zu Europium(II). Dabei wird Energie in Form von Fluoreszenz frei. Die Intensität und Lage der Reflexe kann nun über die Intensität und Position der Fluoreszenz bestimmt werden.

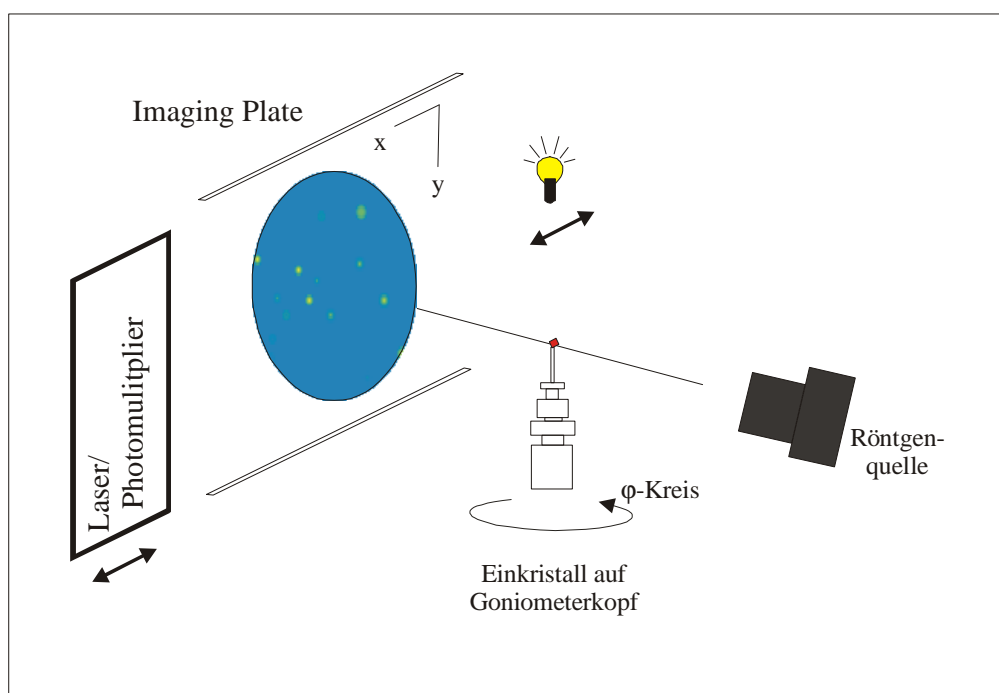


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des IPDS.

Da die untersuchten Kristalle nicht nur sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, sondern, aufgrund ihres Ammoniakgehaltes, zum Teil auch sehr thermolabil waren, wurde für ihre Präparation eine spezielle Technik angewandt [13,66]. Zur Anbringung der Kristalle auf den Goniometerkopf wurde aufgrund der deutlich besseren Handhabung im Vergleich zu einem am Goniometerkopf befestigten Glasfaden das Crystal Cap-System (Hampton Research) verwendet. Als Klebstoff und gleichzeitig auch als Schutzmedium für die Kristalle wurde ein röntgenamorphes, transparentes, bei Temperaturen unter $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausreichend zähflüssiges Perfluorpolyetheröl (Ausimont, Galden HAT 230) verwendet. Die Kristalle wurden mit einem Mikrolöffel aus dem gekühlten Reaktionsgefäß in das vorgekühlte Öl auf einem Objektträger mit Vertiefung überführt. Durch ein Stereomikroskop konnte die Qualität der Kristalle grob beurteilt werden und ein geeignet erscheinendes Exemplar ausgewählt werden. Dieses wurde mit der Schlinge des Crystal Caps aufgenommen, kurz in flüssigen Stickstoff getaucht und zügig auf den im Stickstoffstrom gekühlten Goniometerkopf gebracht.

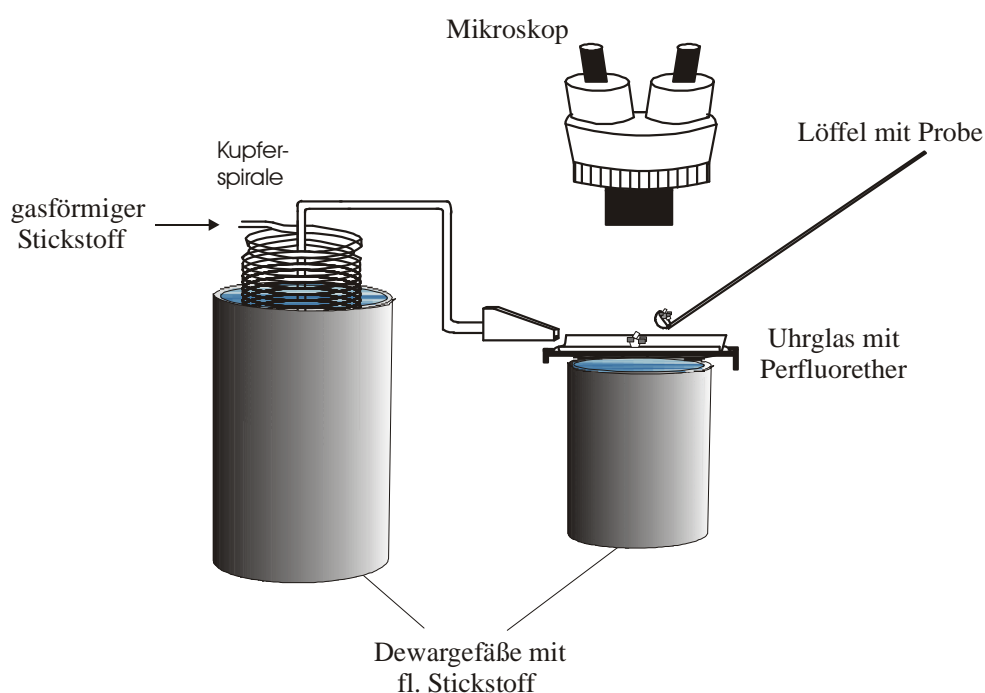


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Einkristallpräparation bei tiefen Temperaturen.

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Phasenreinheit von kristallinen Pulvern kann leicht mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie überprüft werden. Ein Markröhrchen mit der fein gepulverten Substanz wurde dazu in den germanium-monochromatisierten Strahlengang eines STADI P (Stoe&Cie, Darmstadt) mit Cu K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.540598\text{ \AA}$) gebracht. Die beobachteten Reflexe können mit denen bekannter Verbindungen verglichen werden. Über diesen Datenbankabgleich (JCPDS [67]) können die Substanzen identifiziert und mögliche Verunreinigungen festgestellt werden.

2.3 Verwendete Software

Die Datensammlung, -integration und -reduktion der Einkristallröntgenbeugungsexperimente wurde mit dem Softwarepaket des Geräteherstellers (Stoe&Cie) vorgenommen.

Aus den Orientierungsaufnahmen wurden mit den Programmen INDEX und CELL das Kristallsystem samt Gitterparameter bestimmt. Anschließend wurde ein Intensitätsdatensatz im „oscillating“-Modus mit den aus den Orientierungsaufnahmen gewonnenen oder extrapolierten Parametern (φ -Inkrement, Belichtungszeit) ein aufgenommen. Mit ABSENT wurden die geltenden Auslöschungsbedingungen ermittelt und nach Festlegung der Profilfunktion (PROF) und der Mosaizität (EMS) der Datensatz integriert (INTE).

Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und mit einem least-square Verfahren gegen F_0^2 verfeinert. Dazu wurde das Programmpaket Shelx97 [68,69] verwendet. Zur Visualisierung diente das Programm Diamond [70], mit dem auch die Kristallstrukturabbildungen erstellt wurden.

Eine numerische Absorptionskorrektur wurde in solchen Fällen mit den Programmen X-Red [71] und X-Shape [72] durchgeführt, wo genügend äquivalente Reflexe zur Simulation der Kristallgestalt zur Verfügung standen. In allen anderen Fällen wurde eine empirische Absorptionskorrektur nach dem DIFABS-Algorithmus [73] durchgeführt. Dazu wurde das Programm DELREFABS aus dem Programmpaket PLATON [74] verwendet.

Alle Strukturen wurden mit dem Programm ADSYM aus PLATON [74] auf fehlende Symmetrie hin untersucht.

Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm WinXPOW [67] ausgewertet.

3 Spezieller Teil

3.1 Ausgangssubstanzen

3.1.1 Alkalimetalle

3.1.1.1 Darstellung von Rubidium und Cäsium

Für die Darstellung von Rubidium und Cäsium wurde die Methode von Hackspill [75] verwendet. In einem Edelstahlzylinder wurden etwa 30 g bei 300 °C über Nacht vorgetrocknetes CsCl oder RbCl und etwa 21 g bzw. 30 g Ca schichtweise vorgelegt (Stoffmengenverhältnis 1:3). Dabei sollte heftiges Klopfen und Rütteln wegen dann stattfindender Entmischung vermieden werden. Der Zylinder wird mit Glaswolle gut verschlossen, um später ein Herausspritzen der Alkalimetalle zu verhindern und vorsichtig in eine sorgfältig mit Königswasser gespülte und getrocknete Glasapparatur eingebracht. Die Apparatur wird in einen Röhrenofen gebracht und über Nacht bei 500 °C im dynamischen Vakuum getrocknet.

Die Temperatur wird nun mit einer Rate von 50 °C/h auf 850 °C erhöht und dort für etwa zwei Stunden gehalten. Während der gesamten Reaktionszeit wird weiterhin im dynamischen Vakuum gearbeitet. Um die Kondensation des entstehenden Alkalimetalls zu erleichtern wurde knapp oberhalb des seitlichen Ansatzes mit einem feuchten Tuch gekühlt. Das kondensierende Alkalimetall wurde mit der Bunsenbrennerflamme zur Spitze des Ansatzrohres getrieben. Nach Abschluss der Reaktion (kein neues Alkalimetall nach einer Stunde) wurde die Apparatur mit Argon geflutet und das Alkalimetall in eine Ampulle abgeschmolzen.

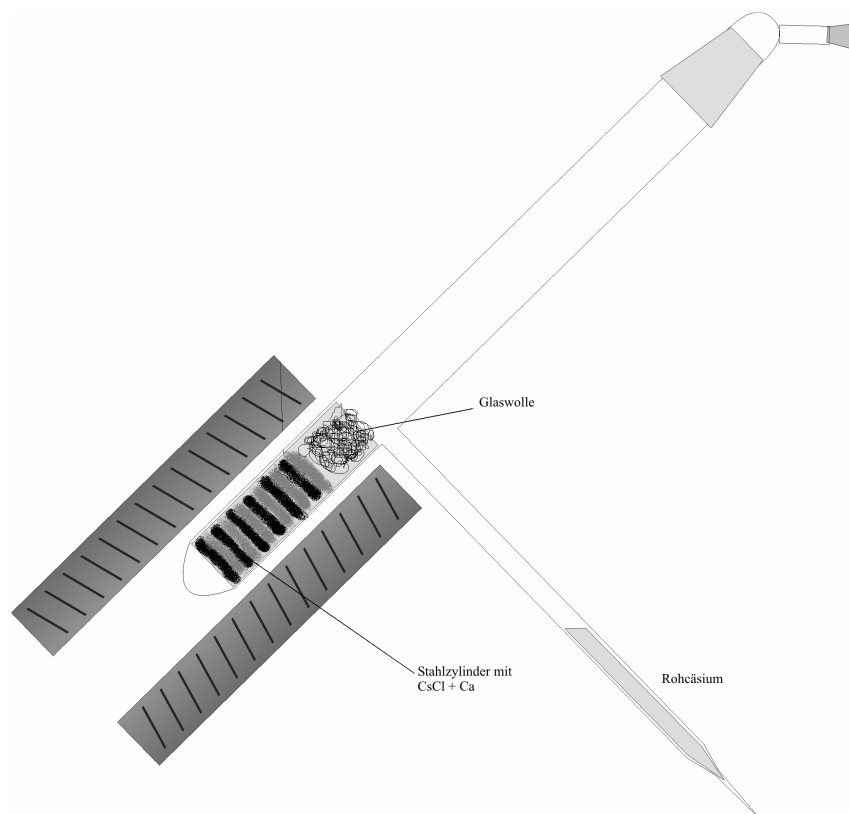


Abbildung 6: Apparatur zur Darstellung von Cäsium und Rubidium.

3.1.1.2 Destillative Reinigung von Rubidium und Cäsium

Um Verunreinigungen wie Alkalimetalloxide oder Calcium aus den Alkalimetallen Rubidium und Cäsium zu entfernen wurde das Rohalkalimetall anschließend in einer speziellen Glasapparatur destilliert. Dazu wird eine Rohalkalimetallampulle unter Argongegenstrom geöffnet und in die Apparatur eingebracht. Durch Erhitzen und Evakuieren wird der Inhalt der Ampulle in Kolben a überführt. Man schmilzt nun unter Argon oberhalb von Kolben A ab, so dass der Zugang zu Kolben B offen bleibt. Das Alkalimetall wird nun im dynamischen Vakuum durch Erhitzen mit der Bunsenbrennerflamme in den Kolben B gebracht. Nachdem auch hinter Kolben B abgeschmolzen wurde, kann das Alkalimetall im dynamischen Vakuum in den Harfenteil destilliert werden. Durch Drehen der Apparatur wird das Alkalimetall in den seitlichen Ampullen portioniert und in Ampullenform abgeschmolzen.

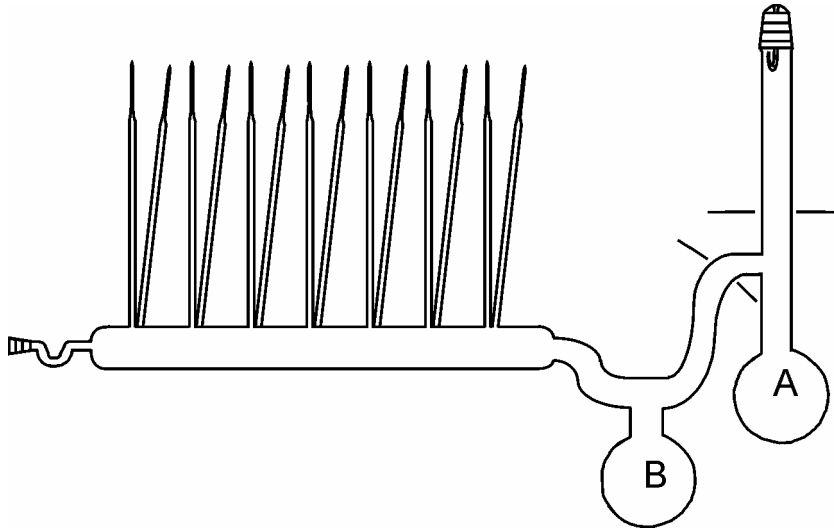


Abbildung 7: Destillationsapparatur für Rubidium und Cäsium.

3.1.1.3 Seigern von Kalium und Natrium

Die Alkalimetalle Kalium (>98%, Merck, Darmstadt) und Natrium (>98%, Merck, Darmstadt) wurden durch mindestens zwei Seigerschritte gereinigt. In einen Seigerstern wurde im Handel erhältliches Natrium oder Kalium, nachdem es von Schutzöl und der äußeren Kruste befreit war, eingebracht. Durch vorsichtiges Erhitzen, Evakuieren und Schütteln wurde das geschmolzene Rohalkalimetall langsam in die seitlichen Ampullenrohre überführt und dort als Ampullen abgeschmolzen. Dieser Vorgang wurde mit jeder Portion zumindest einmal wiederholt.

3.1.1.4 Lithium und Erdalkalimetalle

Lithium (99%, Chemmetall, Langelsheim) und die Erdalkalimetalle wurden zum größten Teil nicht weiter gereinigt, sondern nur mechanisch von äußeren Krusten befreit. Teilweise wurde auch in einer Stahlapparatur destilliertes Metall verwendet.

3.1.2 Andere Ausgangssubstanzen aus eigener Herstellung

3.1.2.1 Festkörpersubstanzen

Die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut wurden ohne weitere Reinigung, wie vom Hersteller bezogen, verwendet.

Phosphor, rot	electronic grade [®] , Hoechst, Köln
Arsen, grau	99%, Sigma Aldrich, Taufkirchen
Antimon	99.8%, Sigma Aldrich, Taufkirchen
Bismut	99%, Strem Chem. Inc., Kehl

Tabelle 1: Verwendete Elemente der Gruppe 15.

Die verwendeten Festkörperphasen wurden in unter Vakuum abgeschmolzenen, dickwandigen Duranglasampullen oder in Quarzglasampullen aus den Elementen synthetisiert. Dazu wurde ein Alkalimetallüberschuss von etwa 10% verwendet um Verluste durch Reaktionen mit dem Glas auszugleichen. Die Ampullen wurden in einer evakuierten Schutzglasampulle aus Quarzglas in einen Röhrenofen eingebracht. Über ein Steuergerät wurde das gewünschte Heizprogramm eingegeben. Die Temperaturmessung erfolgte dabei über ein im Ofen integriertes NiCr/Ni-Thermoelement. In Tabelle 2 sind alle synthetisierten Festkörperphasen aufgeführt.

Verbindung	Ampulle	Temperaturprogramm Temperatur in °C	Anmerkungen
Cs ₃ As ₇ [19,76]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Rb ₃ As ₇ [16,19]	Duran, Vakuum	RT–450 mit 50/h72h bei 450450–RT mit 50/h	
Cs ₃ As ₇ [19,76]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Na ₃ As ₇ [17]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
K ₃ As ₇ [19]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Na ₃ Sb ₇	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
K ₃ Sb ₇	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
Rb ₃ Sb ₇ [77]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Cs ₃ Sb ₇	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
Na ₃ Sb ₁₁	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
K ₃ Sb ₁₁	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
Rb ₃ Sb ₁₁	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
Cs ₃ Sb ₁₁	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
Na ₃ As ₁₁	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
K ₃ As ₁₁	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	nominelle Zusammensetzung
Rb ₃ As ₁₁ [78]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Cs ₃ As ₁₁ [23]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Rb ₄ As ₆ [46]	Duran, Vakuum	RT–500 mit 25/h150h bei 500500–RT mit 50/h	Produkt reagiert heftig mit Wasser!
Cs ₄ As ₆ [46]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₄ As ₆	Cs und As können schon beim Zusammengeben miteinander reagieren! Produkt reagiert heftig mit Wasser!
K ₄ P ₆ [47]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₄ As ₆	Produkt reagiert heftig mit Wasser!
CsAs [79]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₄ As ₆	siehe Cs ₄ As ₆
K ₅ As ₄ [49]	Duran, Vakuum	RT–600 mit 50/h72h bei 600600–RT mit 50/h	
K ₅ Sb ₄ [49]	Duran, Vakuum	siehe K ₅ As ₄	
Rb ₅ Sb ₄ [49]	Duran, Vakuum	siehe K ₅ As ₄	
K ₅ Bi ₄ [49]	Duran, Vakuum	siehe K ₅ As ₄	

Rb ₅ Bi ₄ [49]	Duran, Vakuum	siehe K ₅ As ₄	
Cs ₅ Bi ₄ [49]	Duran, Vakuum	siehe K ₅ As ₄	Cs und Bi können schon beim Zusammengeben miteinander reagieren!
K ₃ Bi ₂ [80]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Rb ₃ Bi ₂ [80]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Cs ₃ Bi ₂ [80]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	Cs und Bi können schon beim Zusammengeben miteinander reagieren!
Li ₃ P [81-83]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
LiP [84,85]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Na ₃ P [86]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
NaP [87]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
K ₃ P [88]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
KP [87]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
K ₄ P ₃ [50]	Duran, Vakuum Quarz, Argon	RT–500 mit 50/h72h bei 500500–RT mit 100/hRT–400 mit 100/h72h bei 400400– RT mit 50/h	
KP ₁₅ [89]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
LiP ₇ [83]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
LiP ₅ [83,90]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Ca ₅ P ₈ [91]	Quarz, Argon	RT–630 mit 10/h630– 700 mit 5/h72h bei 700700–RT mit 50/h	
MgP ₄ [92,93]	Quarz, Vakuum	siehe Ca ₅ P ₈	
Sr ₂ Sb ₃ [94]	Quarz, Argon	siehe Ca ₅ P ₈	
Li ₂ Sb [95]	Duran, Vakuum	siehe Rb ₃ As ₇	
Cs ₅ Sb ₈ [96]	Quarz, Argon	siehe Ca ₅ P ₈	

Tabelle 2: Dargestellte Festkörperverbindungen.

3.1.2.2 Andere Darstellungsmethoden

3.1.2.2.1 Rb₂Se₅

Rb₂Se₅ [97] wurde aus den Elementen in einer Ammoniaklösung synthetisiert. Dazu wurden elementares Rubidium und Selen im molaren Verhältnis 2:5 in ein Schlenkrohr gegeben und darauf etwa 30 ml Ammoniak kondensiert. Das Reaktionsgefäß wurde bei –40 °C gelagert, bis sich aus der anfangs tiefblauen eine dunkelrote Lösung gebildet hatte. Nach Entfernen des Ammoniaks (durch Rückkondensation in einen Vorratsbehälter) wurde festes Rb₂Se₅ in Form eines kristallinen Pulvers erhalten.

3.1.2.2.2 Sb₂Ph₄

Sb₂Ph₄ wurde aus SbPh₃ hergestellt [98]. Dazu wurde SbPh₃ in einer Ammoniaklösung zunächst mit Natrium zu SbPh₂[–] reduziert. NH₄Cl diente dabei zum Abfangen des gleichzeitig gebildeten Phenylnatriums/Natriumamids. Nach Zugabe von 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan, Abdampfen des Ammoniaks, Aufnehmen in Ether, Abfiltrieren des ausgefallenen NaCl und Abziehen des Lösungsmittels erhält man Sb₂Ph₄ als gelbes Öl, welches in einer Mischung von CHCl₃ und EtOH bei Temperaturen unter –24 °C auskristallisiert.

3.1.3 Sonstige Edukte

3.1.3.1 Kronenether und Kryptanden

Es wurde 18-Krone-6 (Merck, Darmstadt) und 2,2,2-crypt (Merck, Darmstadt) verwendet. 18-Krone-6 wurde vor Verwendung sublimativ gereinigt. 2,2,2-crypt wurde vor Verwendung im Vakuum getrocknet.

3.1.3.2 Sonstiges

RbBa ₂ As ₅	Lst. Prof. Dr. C. Röhr, Freiburg	
SbPh ₃	Strem, Kehl	im Vakuum getrocknet
AsPh ₃	Strem, Kehl	im Vakuum getrocknet
BiPh ₃	Strem, Kehl	im Vakuum getrocknet
AsCl ₃	Laborbestand	unbekannte Herkunft
SbCl ₃	Laborbestand	unbekannte Herkunft
PPh ₄ I	Laborbestand	unbekannte Herkunft
NBu ₃ MeI	Laborbestand	unbekannte Herkunft
Amberlyst 15, 20-50 mesh	FLUKA	
CsPH ₂	Laborbestand	Hergestellt durch Einleiten von PH ₃ in eine Lösung von Cs in Ammoniak.
Ph ₂ SnCl	Laborbestand	unbekannte Herkunft
NH ₄ Cl	Laborbestand	unbekannte Herkunft
1,1,1-Tris(chlorometyl)ethan	Laborbestand	unbekannte Herkunft

Tabelle 3: Sonstige verwendete Chemikalien.

3.2 Heptapniktide Pn_7^{3-}

3.2.1 Einführung

Eine wichtige Gruppe innerhalb der Substanzklasse der Polypniktide ($Pn = P, As, Sb$) bilden die so genannten Heptapniktide. Als anionische Baueinheit enthalten sie Pn_7^{3-} . Dies ist ein käfigartig aufgebautes Polyanion mit vier dreibindigen und drei zweibindigen Pnikogenatomen. An den zweibindigen Atomen ist damit je eine formale negative Ladung lokalisiert. Das Anion hat eine dem Nortricyclan [14] analoge Struktur. Es kann als Pn_4 -Tetraeder beschrieben werden, an dem drei Kanten von einem zusätzlichen Atom überbrückt werden, eine trigonale Basis wird also von einer trigonal-pyramidalen Baugruppe überspannt. Man kann zwischen den drei dreibindigen basalen Atomen der dreieckigen Grundfläche, den drei zweibindigen äquatorialen Atomen mit der formalen negativen Ladung und einem dreibindigen apikalen Atom unterscheiden. Im Idealfall hat dieses Anion dann C_{3v} Punktsymmetrie, wobei die dreizählige Drehachse durch das Zentrum der Grundfläche und das apikale Atom verläuft.

Innerhalb dieses Anions unterscheidet man drei Arten von Bindungen und vier Arten von Winkeln. Die Bindungen zwischen den Atomen der Grundfläche bezeichnet man mit A , diejenigen zwischen den basalen und den äquatorialen Atomen mit B und die zwischen den äquatorialen Atomen und dem apikalen Atom mit C . Die Winkel α liegen bei den Atomen der Grundfläche zwischen zwei Bindungen des Typs A , die Winkel β liegen ebenfalls an den Atomen der Grundfläche, aber zwischen einer Bindung des Typs A und einer des Typs B . Die Winkel an den äquatorialen Atomen werden mit γ bezeichnet und die Winkel am apikalen Atom mit δ . Eine weitere Kenngröße dieser Anionen ist die Höhe H , gemessen vom Zentrum der Grundfläche bis zum apikalen Atom und der Quotient Q aus der Höhe und dem Durchschnittswert der Bindungslängen in der Grundfläche A_m [76,99].

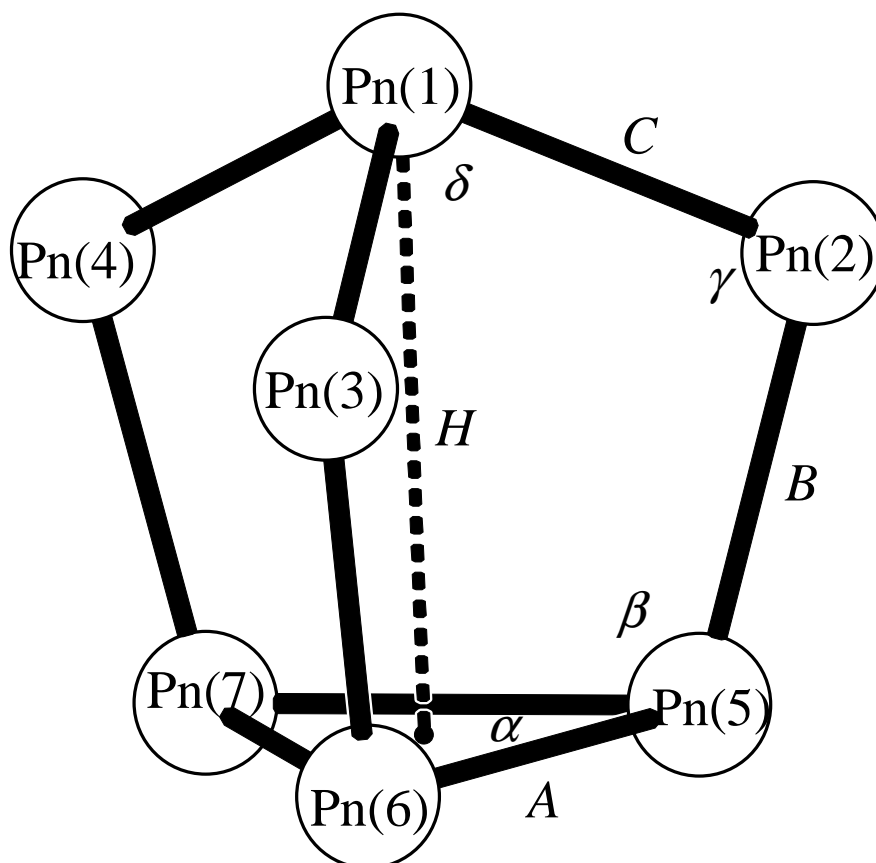


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Pn_7^{3-} Anions.

3.2.2 Heptaarsenide As_7^{3-}

3.2.2.1 Einführung

Schon in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden von *Zintl* und Mitarbeitern elektrochemische Studien veröffentlicht, in denen eine Verbindung der Zusammensetzung Na_3As_7 erwähnt wird [6]. Dagegen wurde die erste mit Röntgenstrukturanalyse am Einkristall aufgeklärte Struktur, die As_7^{3-} Anionen enthält, $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ erst über vierzig Jahre später publiziert [100]. Seither sind mit Hilfe von Hochtemperaturfestkörpersynthesen die As_7^{3-} Anionen enthaltenden Verbindungen $\text{M}_3^{\text{I}}\text{As}_7$ aller Alkalimetalle dargestellt worden [16-19]. Alternativ sind Verbindungen mit Heptaarsenidanionen auch durch Reaktionen von Vorläufersubstanzen wie Lithium-tetrakis(silylarsanyl)alanat oder Lithium-bis(trimethylsilyl)arsanid-Tetrahydrofuran in organischen Lösungsmitteln zugänglich wie die Verbindungen $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_3\text{As}_7 \cdot \text{OEt}_2$ oder $[\text{Li}(\text{DME})]_3\text{As}_7 \cdot \text{OEt}_2$ zeigen [28,29]. Mit Verbindungen wie $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ [76] oder $[\text{NMe}_4]_2\text{RbAs}_7 \cdot \text{NH}_3$ [101] waren bisher auch schon As_7^{3-} Anionenenthaltende Ammoniakate

bekannt. Die Zahl dieser Ammoniakate konnte nun vor allem durch den Einsatz von Chelatliganden wie 18-Krone-6 oder 2,2,2-crypt stark erweitert werden.

3.2.2.2 Darstellung von $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ [102]

3.2.2.2.1 Anmerkung

Die Verbindung $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ wurde bereits von M. Grothe synthetisiert und beschrieben, so dass hier nur die neuen Synthesemöglichkeiten aufgeführt werden.

3.2.2.2.2 Darstellung

Methode 1: Auf eine Mischung von 0.151 g (0.154 mmol) Cs_4As_6 und 0.163 g (0.616 mmol) 18-Krone-6 wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und die entstandene gelbe Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach zwei Monaten Lagerung waren an der Wand des Schlenkrohrs orange nadel- bis plättchenförmige Kristalle von $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ gewachsen.

Methode 2: Nadelförmige Kristalle von $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ erhält man auch aus einer Lösung von 0.143 g (0.688 mmol) CsAs und 0.182 g (0.688 mmol) 18-Krone-6 in etwa 20 ml Ammoniak nach Lagerung für einen Monat bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Methode 3: Auch durch Umkristallisieren von 0.543 g (0.588 mmol) Cs_3As_7 in etwa 15 ml Ammoniak erhält man nach wenigen Tagen Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ würfelige orangerote Kristalle von $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$.

3.2.2.3 Darstellung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ [27]

3.2.2.3.1 Anmerkung

Die Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ wurde bereits von M. Grothe synthetisiert und beschrieben, so dass hier nur die neuen Synthesemöglichkeiten aufgeführt werden.

3.2.2.3.2 Darstellung

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 0.060 g (8.650 mmol) elementares Lithium, 0.220 g (2.510 mmol) elementares Strontium, 0.940 g (12.550 mmol) elementares Arsen und 0.670 g (2.540 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf die Edukte wurde unter starkem Rühren etwa 30 ml Ammoniak kondensiert. Die gekühlte Suspension wurde noch zwei Tage lang weitergerührt und anschließend bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach wenigen Tagen waren an der Glaswand orangefarbene Kristalle von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ sichtbar.

3.2.2.4 Darstellung und Charakterisierung von [Na(2,2,2-crypt)]Na₂As₇ · 5NH₃

3.2.2.4.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.107 g (0.180 mmol) Na₃As₇ und 0.068 g (0.180 mmol) 2,2,2-crypt vermischt und darauf etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. Innerhalb von zwei Monaten waren orangefarbene unregelmäßig geformte Kristalle in der orangeroten Lösung gewachsen. An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.2.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 4 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung [Na(2,2,2-crypt)]Na₂As₇ · 5NH₃.

Summenformel	C ₁₈ H ₅₁ As ₇ N ₇ Na ₃ O ₆
Formelmasse/gmol ⁻¹	1055.07
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	13.373(1)
<i>b</i> /Å	13.502(1)
<i>c</i> /Å	20.905(2)
<i>β</i> /°	95.81(1)
<i>V</i> /Å ³	3755.3(5)
<i>Z</i>	4
Detektorabstand/mm	60
φ-Bereich/°	0-193.2
φ-Inkrement/°	0.7
Belichtungszeit/min	2
ρ _c /Mg·m ⁻³	1.866
μ/mm ⁻¹	6.227
F(000)	2080
Kristallgröße/mm ³	0.44·0.30·0.25
Kristallfarbe	orange
Kristallform	unregelmäßig
θ-Bereich/°	1.96-25.93
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16/16, –16/16, –25/23
Gemessene Reflexe	27821
Unabhängige Reflexe	7224
<i>R</i> _{int}	0.0257
Vollständigkeit gegenüber θ/%	98.7
Absorptionskorrektur	empirisch
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.080/0.211
Daten/Restraints/Parameter	7224/0/396
<i>S</i>	0.930
<i>R</i> ₁ (alle Daten)/(<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.0272/0.0471
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)/(<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.0484/0.0388
ρ _{max} , ρ _{min} /eÅ ⁻³	0.635, –0.593

Tabelle 4: Kristallographische Daten von [Na(2,2,2-crypt)]Na₂As₇ · 5NH₃.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert.

3.2.2.4.3 Strukturbeschreibung

In $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ liegen neben As_7^{3-} Anionen vier kristallographisch unabhängige Natriumkationen vor. Während zwei dieser Kationen auf den speziellen Lagen $2d$ und $2b$ der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ liegen, befinden sich alle anderen Atome auf der allgemeinen Lage $4e$.

Die charakteristischen Werte für das Heptaarsenidanion betragen im einzelnen 2.411 \AA für C_m , 2.366 \AA für B_m , 2.505 \AA für A_m , 101.2° für δ_m , 99.5° für γ_m und 105.0° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.3464(6) \text{ \AA}$ ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.34 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 9 aufgeführt.

Die As_7^{3-} -Anionen werden von drei unterschiedlichen Natriumkationen koordiniert. $\text{Na}(2)$ koordiniert η^3 -artig an den beiden divalenten Arsenatomen $\text{As}(2)$ und $\text{As}(3)$ und an einem dreiwertigen Arsenatom der Basisfläche ($\text{As}(5)$). Die Na-As Abstände betragen dabei $3.012(1) \text{ \AA}$, $3.435(1) \text{ \AA}$ und $3.577(1) \text{ \AA}$. Dagegen koordinieren die beiden Natriumkationen $\text{Na}(3)$ und $\text{Na}(4)$, die auf einem Inversionszentrum lokalisiert sind, nur η^2 -artig an den zweiwertigen Arsenatomen $\text{As}(3)$, $\text{As}(4)$ und $\text{As}(3)$, $\text{As}(2)$. Die Abstände betragen dabei für $\text{Na}(3)$ $3.2859(3) \text{ \AA}$ und $3.2261(4) \text{ \AA}$, während man für $\text{Na}(4)$ Werte von $3.1051(3) \text{ \AA}$ und $3.5354(4) \text{ \AA}$ findet. Alle drei formal negativ geladenen Arsenatome werden damit von zwei Natriumkationen koordiniert. Des Weiteren werden diese Natriumkationen auch noch von Ammoniakmolekülen koordiniert. $\text{Na}(2)$ wird von $\text{N}(3)$, $\text{N}(4)$ und $\text{N}(7)$, $\text{Na}(3)$ von $\text{N}(6)$ und $\text{Na}(4)$ von $\text{N}(5)$ koordiniert. Die Na-N Abstände liegen dabei zwischen $2.415(2) \text{ \AA}$ und $3.301(2) \text{ \AA}$.

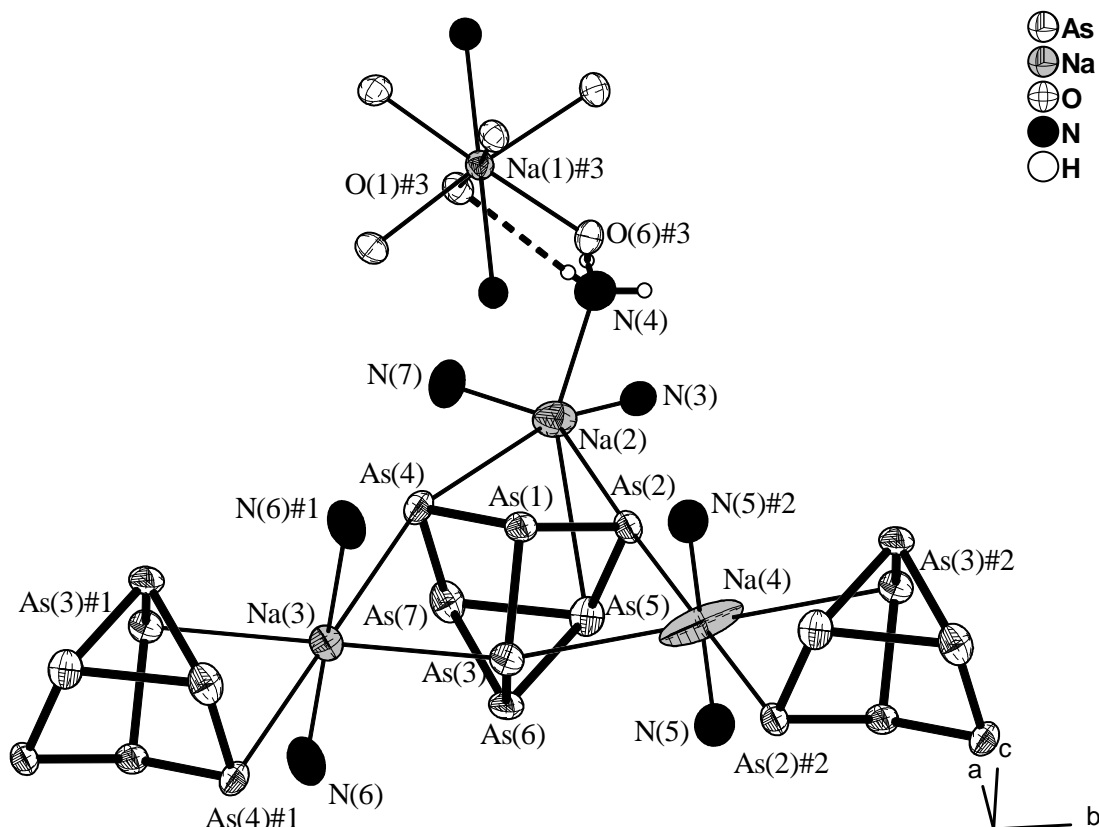


Abbildung 9: Darstellung der Koordination der As_7^{3-} Anionen und der Natriumkationen in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Kohlenstoffatome des Kryptanden sowie nicht an H-Brücken beteiligte Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(3) 2.4065(4), As(1)-As(4) 2.4107(4), As(1)-As(2) 2.4166(4), As(2)-As(5) 2.3649(4), As(3)-As(6) 2.3650(4), As(4)-As(7) 2.3671(4), As(5)-As(6) 2.4976(4), As(5)-As(7) 2.5047(4), As(6)-As(7) 2.5134(4); As(3)-As(1)-As(4) 100.49(1), As(3)-As(1)-As(2) 101.24(1), As(4)-As(1)-As(2) 101.88(1), As(5)-As(2)-As(1) 99.56(1), As(6)-As(3)-As(1) 99.54(1), As(7)-As(4)-As(1) 99.36(1), As(2)-As(5)-As(6) 104.89(1), As(2)-As(5)-As(7) 104.70(1), As(3)-As(6)-As(5) 105.27(1), As(3)-As(6)-As(7) 104.70(1), As(4)-As(7)-As(5) 105.77(1), As(4)-As(7)-As(6) 104.43(2), As(6)-As(5)-As(7) 60.33(1), As(5)-As(6)-As(7) 59.98(1), As(5)-As(7)-As(6) 59.70(1)

Symmetrioperationen: #1 $-x+1, -y, -z+1$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$; #3 $x+1, -y+1/2, z+1/2$

Bedingt durch ihre Lage auf einem Inversionszentrum ergibt sich für die Natriumkationen Na(3) und Na(4) eine Koordinationszahl von jeweils acht, was einer oktaederähnlichen Umgebung mit vier äquatorialen Arsenatomen und zwei apikalen Ammoniakmolekülen entspricht. Durch diese beiden Natriumkationen werden die einzelnen $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^-$ Einheiten zu ${}^1_\infty[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^-$ Ketten verknüpft, die entlang der kristallographischen *b*-Achse laufen.

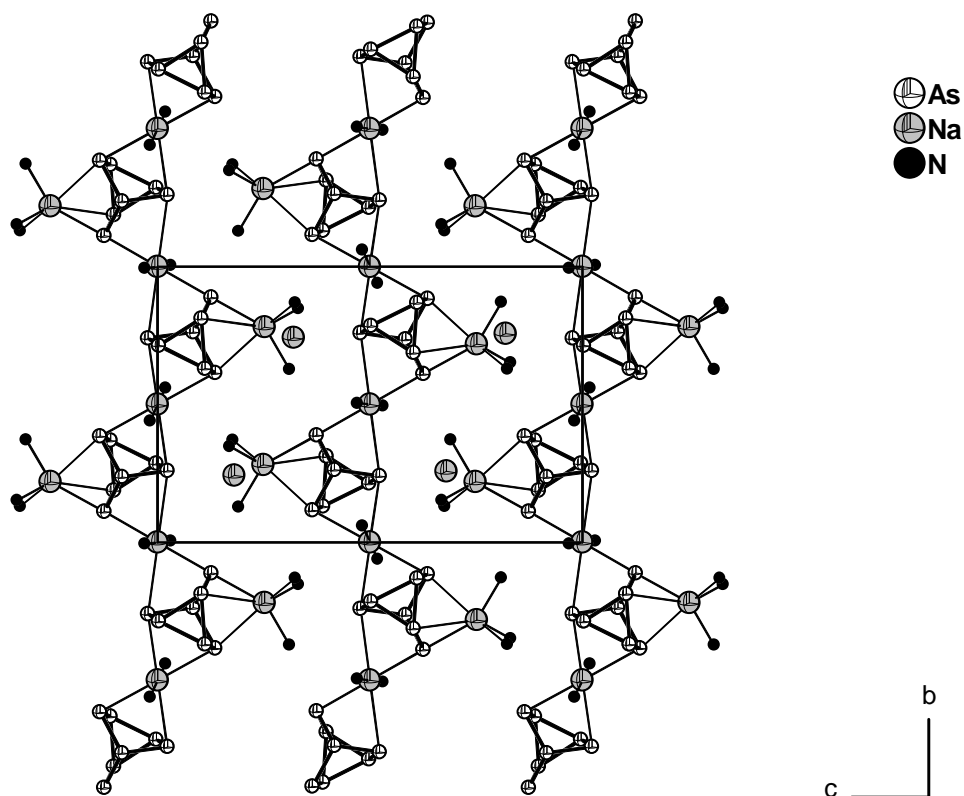


Abbildung 10: Strukturausschnitt von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ mit eingezeichneten ${}^1_\infty[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^-$ Ketten in Projektion auf die bc -Ebene. Die 2,2,2-crypt Moleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Das vierte Natriumkation ($\text{Na}(1)$) wird von einem Molekül 2,2,2-crypt chelatisiert, wobei sich die Na–O Abstände im Bereich von 2.442(2) Å bis 2.555(2) Å bewegen und die Na–N Abstände 2.696(2) Å und 2.738(2) Å betragen.

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem an $\text{Na}(2)$ koordiniertem $\text{N}(4)$ und zwei Sauerstoffatomen des Kryptanden binden den $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ Komplex an die ${}^1_\infty[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^-$ Kette. Diese wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400\text{Å}$ und $\angle(\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind in Tabelle 5 einzeln aufgeführt.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$	$\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$	$\text{H}\cdots\text{A}$ Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.91	2.38	3.122(3)	139	$\text{N}(4)-\text{H}(4\text{E})\cdots\text{O}(6)\#3$	13
0.91	2.54	3.304(3)	142	$\text{N}(4)-\text{H}(4\text{E})\cdots\text{O}(1)\#3$	7

Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #3 $x+1, -y+1/2, z+1/2$

3.2.2.5 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$

3.2.2.5.1 Darstellung

Auf eine Mischung von 0.174 g (0.293 mmol) Na_3As_7 und 0.140 g (0.372 mmol) 2,2,2-crypt wurden etwa 30 ml Ammoniak kondensiert. Die orangerote Lösung wurde bei -40°C gelagert.

Nach mehreren Monaten wurde an einem geeignet erscheinenden roten, plättchenförmigen Kristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.2.5.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 6 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Verfeinerung von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{162}\text{As}_{14}\text{N}_{14}\text{Na}_6\text{O}_{24}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	2794.98
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
$a/\text{\AA}$	20.918(2)
$b/\text{\AA}$	10.7760(6)
$c/\text{\AA}$	25.541(2)
$\beta/^\circ$	99.85(1)
$V/\text{\AA}^3$	5672.4(8)
Z	2
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-360
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.4
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.636
μ/mm^{-1}	4.152
F(000)	2824
Kristallgröße/ mm^3	0.50·0.50·0.20
Kristallfarbe	rot
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.13-25.50
h, k, l	-25/25, -12/12, -30/30
Gemessene Reflexe	38248
Unabhängige Reflexe	5111
R_{int}	0.0446
Vollständigkeit gegenüber $\theta/^\circ$	96.8
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.2206/0.6503
Daten/Restraints/Parameter	5111/6/368
S	1.030
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0417/0.0338
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0865/0.0832
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.762, -0.418

Tabelle 6: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $C2/c$ gelöst werden, weist aber eine Fehlordnung des Heptaarsenidanions sowie eines Ammoniakmoleküls auf. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-RED/X-SHAPE durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kryptanden und der am Natriumkation koordinierenden Ammoniakmoleküle wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des freien Kristallammoniaks wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop mit Abstandrestraints (SADI) verfeinert.

3.2.2.5.3 Strukturbeschreibung

Das As_7^{3-} Anion in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ liegt mit seinem Schwerpunkt auf der speziellen Lage $4e$ der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, was zu einer Orientierungsfehlordnung führt. Ein Natriumkation ($\text{Na}(1)$) liegt ebenfalls auf der speziellen Lage $4e$, wohingegen alle anderen Atome auf der allgemeinen Lage $8f$ liegen.

Die charakteristischen Werte für das Heptaarsenidanion betragen im einzelnen 2.41 \AA für C_m , 2.35 \AA für B_m , 2.52 \AA für A_m , 101.6° für δ_m , 99.1° für γ_m und 105.0° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.3167(8) \text{ \AA}$ ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.32 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 11 aufgeführt.

Koordiniert wird das Heptaarsenidanion von nur einem Natriumkation. Die Koordination des $\text{Na}(1)$ erfolgt dabei η^4 -artig an den zweiwertigen Arsenatomen $\text{As}(3)$, $\text{As}(4)$ sowie an zwei Arsenatomen ($\text{As}(6)$, $\text{As}(7)$) der Basisfläche. Die $\text{Na}-\text{As}$ Abstände betragen dabei $2.988(2) \text{ \AA}$ und $3.111(2) \text{ \AA}$ zu den formal negativ geladenen Arsenatomen und $3.265(2) \text{ \AA}$ bzw. $3.339(2) \text{ \AA}$ zu den Arsenatomen in der Basisfläche. Dieses Natriumkation wird darüber hinaus noch von zwei symmetrieäquivalenten Ammoniakmolekülen ($\text{N}(3)$) koordiniert, die allerdings über (mindestens) zwei Positionen fehlgeordnet sind ($\text{N}(3a)$, $\text{N}(3b)$). Die $\text{Na}-\text{N}$ Abstände betragen dabei $2.398(6) \text{ \AA}$ und $2.49(1) \text{ \AA}$ zur Position a bzw. b.

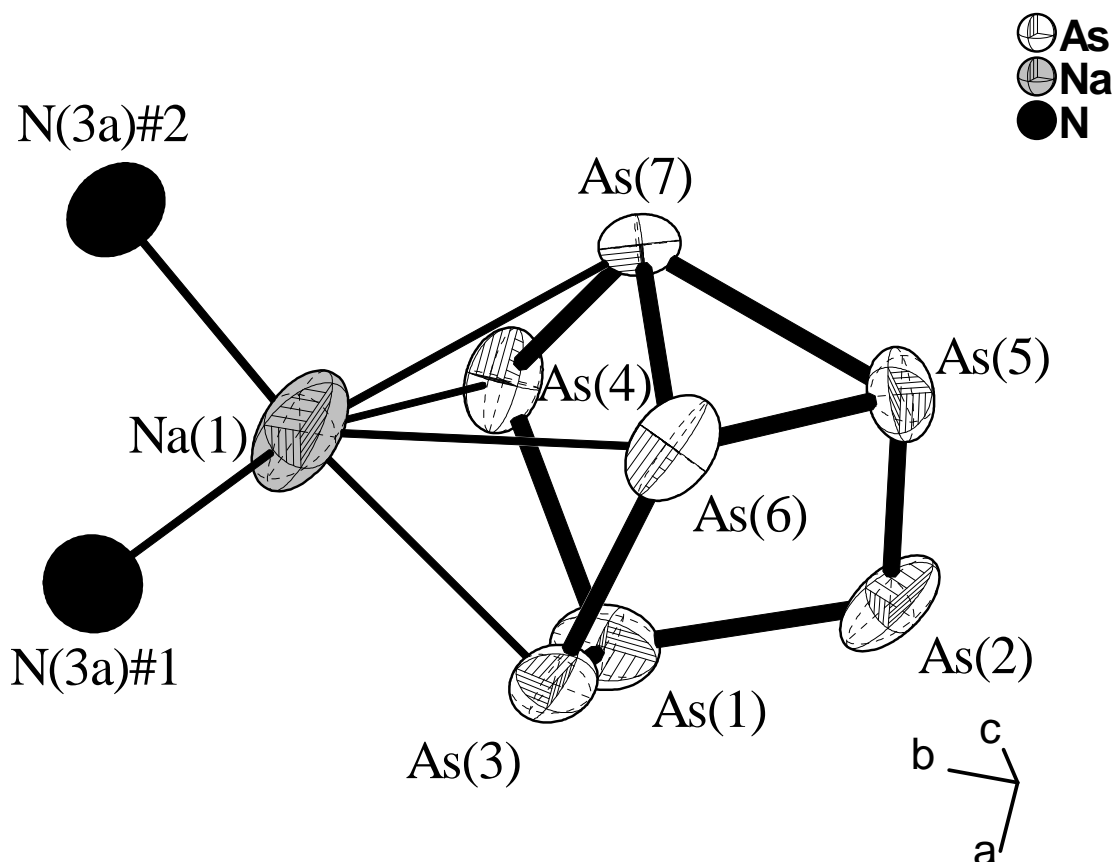


Abbildung 11: Darstellung der Koordination des As_7^{3-} Anions und des Na(1) Kations in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$. Zur besseren Übersicht sind nur eine Orientierung des As_7^{3-} sowie eine Position des Ammoniakmoleküls N(3) (ohne Wasserstoffatome) gezeigt. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(2) 2.401(1), As(1)-As(4) 2.4141(9), As(1)-As(3) 2.423(1), As(2)-As(5) 2.346(1), As(3)-As(6) 2.350(1), As(4)-As(7) 2.3444(8), As(5)-As(7) 2.519(1), As(5)-As(6) 2.521(1), As(6)-As(7) 2.5291(8); As(2)-As(1)-As(4) 101.96(3), As(2)-As(1)-As(3) 100.74(3), As(4)-As(1)-As(3) 102.05(3), As(5)-As(2)-As(1) 99.01(3), As(6)-As(3)-As(1) 99.33(3), As(7)-As(4)-As(1) 99.03(3), As(2)-As(5)-As(7) 105.37(3), As(2)-As(5)-As(6) 105.30(4), As(3)-As(6)-As(5) 104.16(3), As(3)-As(6)-As(7) 104.84(3), As(4)-As(7)-As(5) 104.81(3), As(4)-As(7)-As(6) 105.57(3), As(7)-As(5)-As(6) 60.23(2), As(5)-As(6)-As(7) 59.84(2), As(5)-As(7)-As(6) 59.92(2)

Symmetrioperationen: #1 $-x, y+1, -z+1/2$; #2 $x, y+1, z$

Na(2) hingegen wird vollständig von einem Molekül 2,2,2-crypt chelatisiert. Es ist dabei aber in Richtung eines der apikalen Stickstoffatome verschoben, was sich sowohl an den Na–O Abständen von 2.488 Å bis 2.751(2) Å als auch an den Na–N abständen von 2.735(2) Å und 3.146(7) Å ersehen lässt.

Abbildung 12 gibt einen Überblick über den strukturellen Aufbau von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.

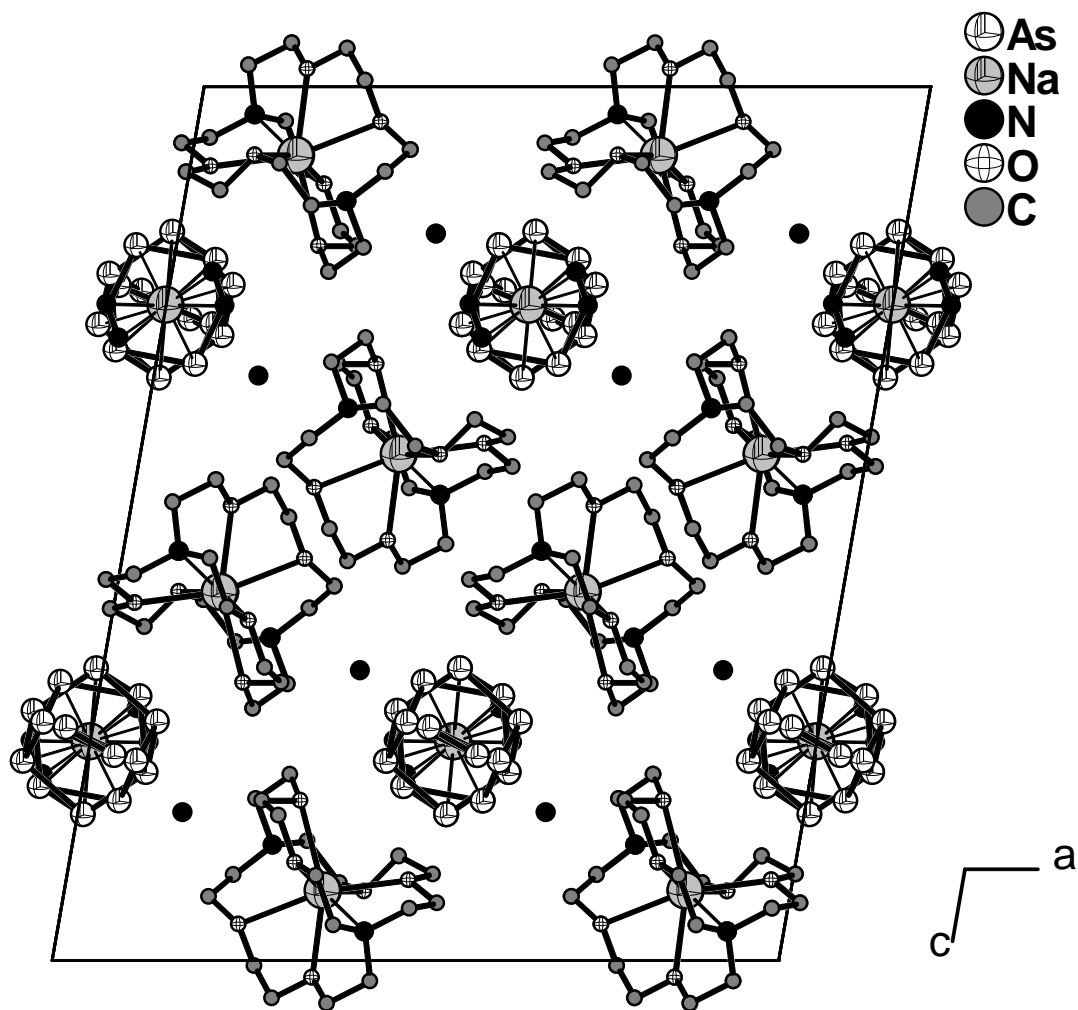


Abbildung 12: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ als Projektion auf die ac -Ebene.

3.2.2.6 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$

3.2.2.6.1 Darstellung

Methode 1: In einem Schlenkrohr wurden 0.011 g (0.022 mmol) K_5As_4 und 0.029 g (0.111 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf diese Mischung wurden anschließend etwa 20 ml Ammoniak kondensiert, wodurch eine orangefarbene Lösung entstand.

Methode 2: Auf eine Mischung von 0.110 g (0.171 mmol) K_3As_7 , 0.060 g (0.171 mmol) SbPh_3 und 0.227 g (0.857 mmol) 18-Krone-6 wurden sofort nach Zugabe von 0.013 g (0.343 mmol) elementaren Kaliums etwa 30 ml Ammoniak kondensiert. Die bei -40°C gelagerte Lösung veränderte ihre Farbe innerhalb von wenigen Stunden von blau über grün nach orangerot.

In den Lösungen lagen nach wenigen Wochen orangefarbene würfelförmige Kristalle vor. An einem geeignet erscheinenden Exemplar wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.2.6.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 7 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{165}\text{As}_{14}\text{K}_6\text{N}_7\text{O}_{36}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	2988.59
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	14.154(1)
$b/\text{\AA}$	21.181(2)
$c/\text{\AA}$	21.293(2)
$\alpha/^\circ$	74.06(1)
$\beta/^\circ$	86.60(1)
$\gamma/^\circ$	82.70(1)
$V/\text{\AA}^3$	6086(1)
Z	2
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-200
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.8
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.631
μ/mm^{-1}	4.062
F(000)	3020
Kristallgröße/ mm^3	0.20-0.20-0.20
Kristallfarbe	orange
Kristallform	würfelförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	1.97-26.00
h, k, l	$-17/17, -25/26, -26/26$
Gemessene Reflexe	48478
Unabhängige Reflexe	22199

R_{int}	0.0632
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	92.6
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.428/0.444
Daten/Restraints/Parameter	22199/18/1361
S	1.041
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0883/0.1246
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1311/0.0388
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	0.600, -0.734

Tabelle 7: Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DElrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether und eines Ammoniakmoleküls wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die restlichen Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und mit Abstandrestraints isotrop verfeinert.

3.2.2.6.3 Strukturbeschreibung

Alle Atome der Verbindung liegen auf der allgemeinen Lage $2i$ der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Als anionische Baueinheiten liegen zwei kristallographisch unabhängige As_7^{3-} Käfige vor (Anion 1: As(1)-As(7); Anion 2: As(8)-As(14)). Die charakteristischen Werte für die Heptaarsenidanionen betragen im einzelnen $2.42 \text{ \AA}/2.42 \text{ \AA}$ für C_m , $2.37 \text{ \AA}/2.37 \text{ \AA}$ für B_m , $2.52 \text{ \AA}/2.53 \text{ \AA}$ für A_m , $101.1^\circ/101.1^\circ$ für δ_m , $99.5^\circ/99.8^\circ$ für γ_m und $105.0^\circ/104.8^\circ$ für β_m . Für die Höhe H wurden Werte von $3.355(1) \text{ \AA}$ und $3.357(1) \text{ \AA}$ ermittelt, was jeweils einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.33 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 13 und Abbildung 14 aufgeführt.

Anion 1 wird von insgesamt drei Kaliumkationen koordiniert. K(1) sowie K(2) koordinieren jeweils η^4 -artig an zwei Seitenflächen des As_7^{3-} mit den Arsenatomen As(2), As(4), As(5), As(7) und As(2), As(3), As(5), As(6). Die Abstände betragen dabei $3.507(2) \text{ \AA}$, $3.589(2) \text{ \AA}$, $3.782(2) \text{ \AA}$, $3.828(2) \text{ \AA}$ und $3.606(2) \text{ \AA}$, $3.417(2) \text{ \AA}$, $3.885(2) \text{ \AA}$, $3.777(2) \text{ \AA}$ jeweils von K(1) bzw. K(2) zu den genannten Arsenatomen. Die Abstände zu den formal negativ geladenen Arsenatomen As(2), As(3) und As(4) sind dabei etwas kürzer als die Abstände zu den anderen Arsenatomen. K(3) hingegen koordiniert nur über das zweiwertige As(3) mit einem Abstand von $3.503(2) \text{ \AA}$ am Anion 1.

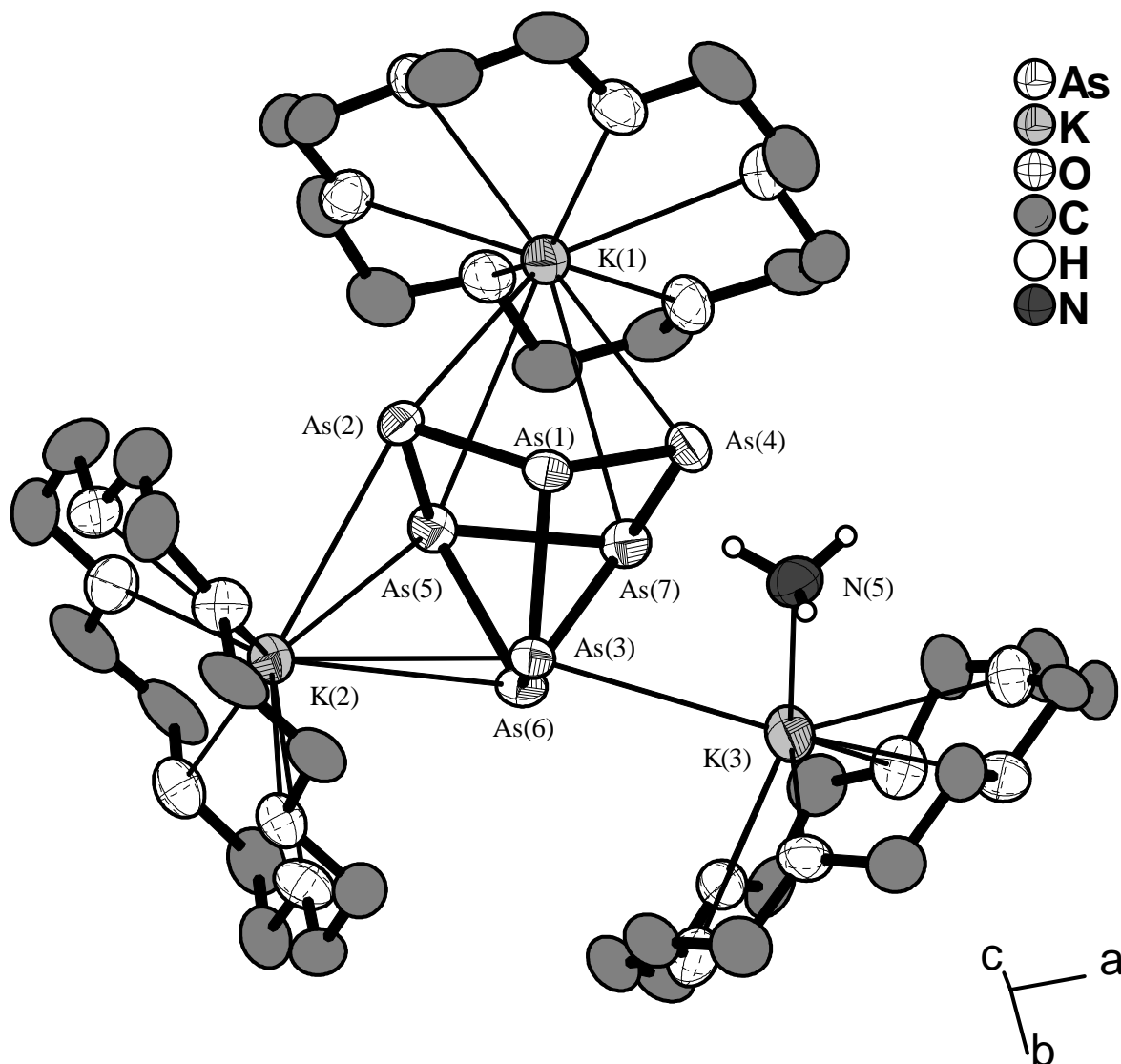


Abbildung 13: Darstellung des $[K(18\text{-Krone-6})]_2[K(NH_3)(18\text{-Krone-6})]As_7$ -Komplexes von Anion 1 aus $[K(18\text{-Krone-6})]_6(As_7)_2 \cdot 7NH_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an den Kronenethern der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(4) 2.414(1), As(1)-As(2) 2.418(1), As(1)-As(3) 2.437(1), As(2)-As(5) 2.380(2), As(3)-As(6) 2.363(1), As(4)-As(7) 2.360(2), As(5)-As(7) 2.518(1), As(5)-As(6) 2.523(1), As(6)-As(7) 2.511(1); As(4)-As(1)-As(2) 101.93(5), As(4)-As(1)-As(3) 100.61(5), As(2)-As(1)-As(3) 100.87(4), As(5)-As(2)-As(1) 99.31(5), As(6)-As(3)-As(1) 99.53(5), As(7)-As(4)-As(1) 99.69(4), As(2)-As(5)-As(7) 104.92(5), As(2)-As(5)-As(6) 104.98(5), As(3)-As(6)-As(7) 104.99(5), As(3)-As(6)-As(5) 104.82(5), As(4)-As(7)-As(6) 104.96(5), As(4)-As(7)-As(5) 105.28(5), As(7)-As(5)-As(6) 59.76(4), As(7)-As(6)-As(5) 60.02(4), As(6)-As(7)-As(5) 60.22(4)

Jedes der drei Kaliumkationen wird außerdem noch von einem Molekül 18-Krone-6 komplexiert. Die K–O Abstände reichen dabei von 2.848(7) Å bis 3.453(7) Å und die Auslenkungen aus den Kronenetherebenen betragen 1.097 Å, 1.093 Å und 1.385 Å. K(3) wird zudem von Ammoniakmolekül N(4) mit einem Abstand von 2.826(9) Å koordiniert, was die Abweichungen in der Koordinationssphäre von K(3) gegenüber K(1) und K(2) erklärt.

Anion 2 wird gleichmäßig von drei $[K(18\text{-Krone-6})]^+$ Fragmenten koordiniert. Jedes der drei Kaliumkationen (K(4), K(5), K(6)) koordiniert η^4 -artig an zwei zweibindigen und zwei dreibindigen Arsenatomen einer As_7^{3-} Seitenfläche. Im Einzelnen koordiniert K(4) dabei an As(10), As(11), As(13) und As(14), wobei die K–As Abstände 3.621(2) Å, 3.451(2) Å, 3.747(2) Å und 3.644(2) Å betragen. Für K(5) betragen die Abstände zu As(9) 3.510(2) Å, zu As(10) 3.577(2) Å, zu As(12) 3.668(2) Å und zu As(13) 3.700(2) Å. Die Abstände zu K(6) belaufen sich auf 3.603(2) Å, 3.469(2) Å, 3.751(2) Å und 3.657(2) Å zu As(9), As(11), As(12) und As(14). Die K–O Abstände für die Koordination durch die Kronenether liegen zwischen 2.834(7) Å und 3.168(8) Å, was insgesamt zu Auslenkungen von 1.025 Å, 1.061 Å und 1.070 Å führt.

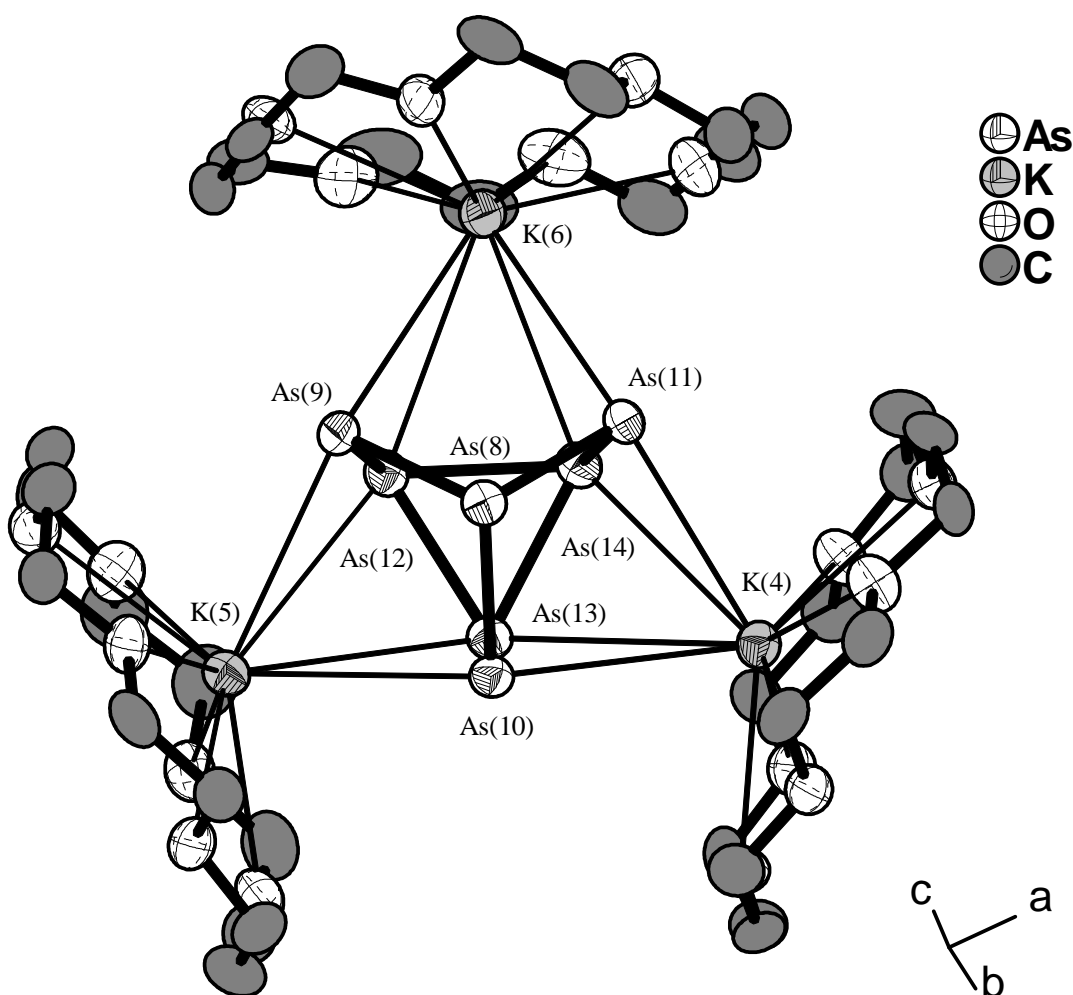


Abbildung 14: Darstellung des $[K(18\text{-Krone-6})]_3As_7$ -Komplexes von Anion 2 aus $[K(18\text{-Krone-6})]_6(As_7)_2 \cdot 7NH_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an den Kronenethern der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(8)–As(9) 2.411(1), As(8)–As(11) 2.414(1), As(8)–As(10) 2.429(1), As(9)–As(12) 2.364(2), As(10)–As(13) 2.367(1), As(11)–As(14) 2.367(1), As(12)–As(14) 2.507(1), As(12)–As(13) 2.534(1), As(13)–As(14) 2.534(1); As(9)–As(8)–As(11) 100.50(5), As(9)–As(8)–As(10) 101.40(4),

As(11)-As(8)-As(10) 101.25(5), As(12)-As(9)-As(8) 100.17(5), As(13)-As(10)-As(8) 99.44(5), As(14)-As(11)-As(8) 99.84(4), As(9)-As(12)-As(14) 104.53(5), As(9)-As(12)-As(13) 104.45(5), As(10)-As(13)-As(12) 105.23(5), As(10)-As(13)-As(14) 105.03(5), As(11)-As(14)-As(12) 104.94(5), As(11)-As(14)-As(13) 104.57(5), As(14)-As(12)-As(13) 60.36(3), As(12)-As(13)-As(14) 59.29(3), As(12)-As(14)-As(13) 60.35(3)

Alle sieben Ammoniakmoleküle der Verbindung beteiligen sich an N-H \cdots N bzw. N-H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen. Sie verbinden die [K(18-Krone-6)]₃As₇ und [K(NH₃)(18-Krone-6)][K(18-crown-6)]₂As₇-Einheiten zu Strängen, die in etwa entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen.

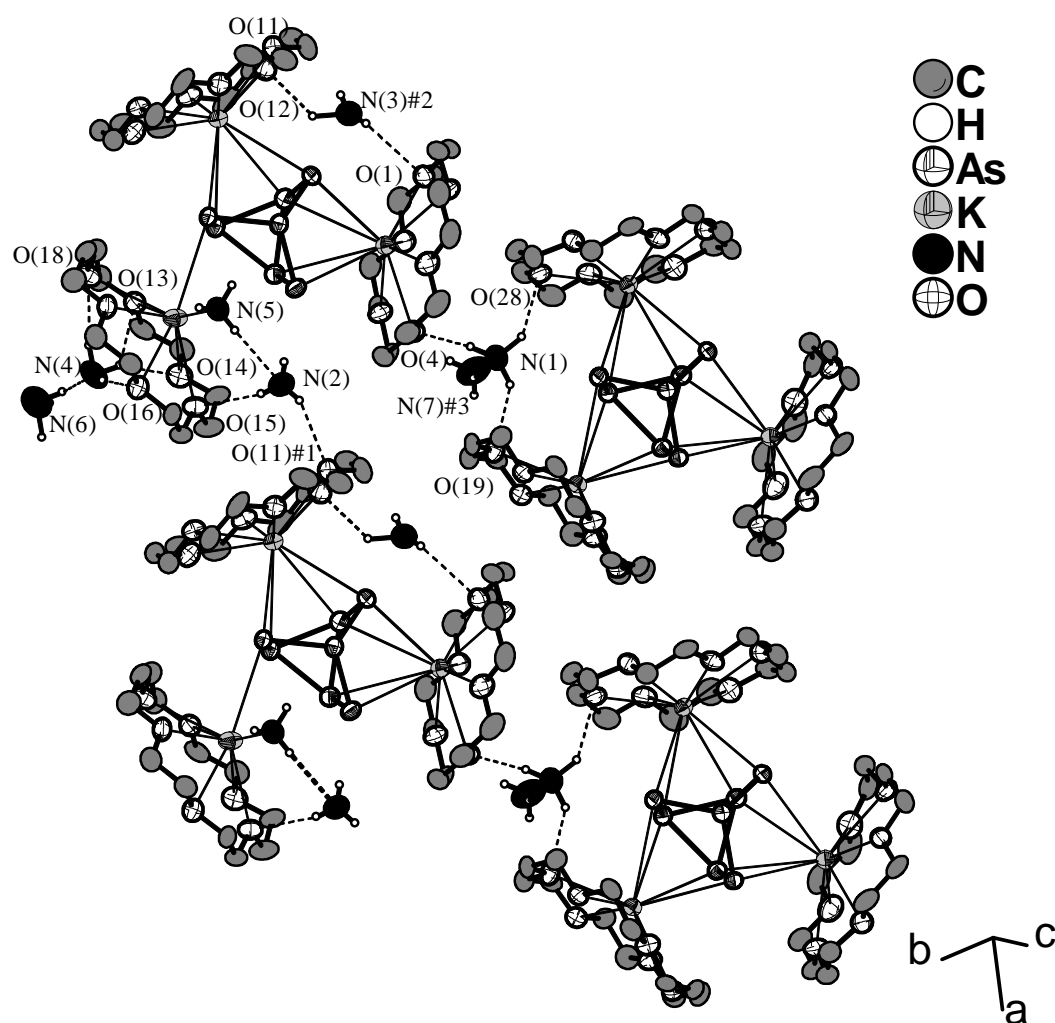


Abbildung 15: Darstellung der durch Wasserstoffbrückenbindungen entstehenden Stränge in [K(18-Krone-6)]₆(As₇)₂ · 7NH₃. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kronenether Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Die in Tabelle 8 zusammengestellten Wasserstoffbrücken wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden.

$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	$\text{D-H}\cdots\text{A}$	$\text{H}\cdots\text{A}$ Abstandsverkürzung gegenüber den vdW- Radien/%
1.10(8)	2.35(8)	3.28(1)	141(7)	$\text{N(1)-H(1AN)}\cdots\text{O(19)}$	14
1.12(9)	2.2(1)	3.18(1)	145(11)	$\text{N(1)-H(1BN)}\cdots\text{O(28)}$	19
1.13(8)	2.25(9)	3.37(1)	169(10)	$\text{N(1)-H(1CN)}\cdots\text{O(4)}$	17
0.84(9)	2.5(1)	3.26(1)	166(12)	$\text{N(2)-H(2BN)}\cdots\text{O(15)}$	8
0.8(1)	2.5(2)	3.23(1)	150(21)	$\text{N(2)-H(2CN)}\cdots\text{O(11)\#1}$	8
1.2(1)	2.3(2)	3.23(1)	129(14)	$\text{N(3)-H(3AN)}\cdots\text{O(12)\#2}$	15
1.2(1)	2.6(2)	3.24(1)	113(14)	$\text{N(3)-H(3CN)}\cdots\text{O(1)\#2}$	4
0.96(9)	2.4(1)	3.28(1)	165(16)	$\text{N(4)-H(4AN)}\cdots\text{O(18)}$	12
0.96(9)	2.37(9)	3.31(1)	166(10)	$\text{N(4)-H(4BN)}\cdots\text{O(16)}$	13
0.99(8)	2.35(9)	3.28(1)	154(10)	$\text{N(4)-H(4CN)}\cdots\text{O(14)}$	14
0.99(8)	2.6(1)	3.32(1)	130(9)	$\text{N(4)-H(4CN)}\cdots\text{O(13)}$	4
0.91	2.51	3.34(1)	152	$\text{N(5)-H(5AN)}\cdots\text{N(2)}$	9
1.2(1)	2.2(1)	3.31(2)	161(11)	$\text{N(6)-H(6AN)}\cdots\text{N(4)}$	20
0.95(9)	2.5(1)	3.36(2)	145(11)	$\text{N(7)-H(7BN)}\cdots\text{N(1)\#3}$	9

Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K(18-Krone-6)}]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrioperationen: #1 $x+1, y, z$; #2 $-x, -y+1, -z+1$; #3 $-x+1, -y+1, -z+1$

3.2.2.7 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$

3.2.2.7.1 Darstellung

Methode 1: Auf eine Mischung aus 0.103 g (0.157 mmol) K_3As_7 und 0.075 g (0.284 mmol) 18-Krone-6 wurden in einem Schlenkrohr etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. In der orangen Lösung waren nach einer Woche Lagerung bei -40°C große (bis 5 mm) plättchenförmige Kristalle von oranger Farbe gewachsen.

Methode 2: In einem Schlenkrohr wurden 0.100 g (0.126 mmol) Rb_4As_6 , 0.086 g (0.252 mmol) K_4P_6 und 0.066 g (0.252 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt und etwa 20 ml Ammoniak einkondensiert. Die grünliche Lösung wurde bei -40°C für zwei Monate gelagert, währenddessen sich neben orangen plättchenförmigen Kristallen von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$ auch gelbe nadelförmige Kristalle von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ und orange plättchenförmige Kristalle von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]\text{Rb}_2\text{P}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ gewachsen waren.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.2.7.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 9 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{102}\text{As}_{14}\text{K}_6\text{N}_{10}\text{O}_{18}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	2246.76
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10.400(1)
$b/\text{\AA}$	12.450(1)
$c/\text{\AA}$	17.692(1)
$\alpha/^\circ$	107.76(1)
$\beta/^\circ$	104.62(1)
$\gamma/^\circ$	97.16(1)
$V/\text{\AA}^3$	2059.8(4)
Z	1
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-184.8
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.8

Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.811
μ/mm^{-1}	5.954
F(000)	1108
Kristallgröße/ mm^3	0.50·0.40·0.10
Kristallfarbe	orange
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/°	2.07-25.95
h, k, l	-12/12, -15/15, -21/21
Gemessene Reflexe	15037
Unabhängige Reflexe	7465
R_{int}	0.0321
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	92.6
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.297/0.551
Daten/Restraints/Parameter	7465/3/452
S	0.946
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0335/0.0641
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0272/0.0655
$\rho_{max}, \rho_{min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.497, -0.542

Tabelle 9: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$

Die Struktur konnte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether und eines Ammoniakmoleküls wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die restlichen Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop, zum Teil mit Abstandrestraints, verfeinert.

3.2.2.7.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$ besteht aus einem symmetrieunabhängigen As_7^{3-} -Anion, vier symmetrieunabhängigen Kaliumkationen, von denen zwei durch Kronenether chelatisiert werden, und fünf Molekülen Ammoniak. Während zwei der Kaliumkationen, K(1) und K(3), auf den speziellen Lagen $1h$ bzw. $1d$ der Raumgruppe $P\bar{1}$ lokalisiert sind, liegen alle anderen Atome auf der allgemeinen $2i$ Lage.

Die charakteristischen Werte für das Heptaarsenidanion betragen im einzelnen 2.421 Å für C_m , 2.368 Å für B_m , 2.516 Å für A_m , 101.4° für δ_m , 99.2° für γ_m und 105.1° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von 3.3440(7) Å ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.33 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 16 aufgeführt.

Das Heptaarsenidanion wird von K(2) η^4 -artig an den Arsenatomen As(2), As(3), As(5) und As(6) mit Abständen von 3.6216(9) Å, 3.3882(7) Å, 3.9052(9) Å und 3.7436(8) Å koordiniert (siehe Abbildung 16). Daneben wird dieses Kaliumkation auch von einem Molekül 18-Krone-6 chelatisiert, wobei die K–O Abstände im Bereich von 2.836(2) Å bis 3.283(3) Å liegen und die Auslenkung 1.086(1) Å beträgt. K(3) koordiniert ebenfalls η^4 -artig am As_7^{3-} , verbindet aber durch seine Lage auf einem Inversionszentrum (1*d*) zwei benachbarte Heptaarsenidanionen. Die Abstände zu den Arsenatomen As(3), As(4), As(6) und As(7) betragen dabei im Einzelnen 3.3728(4) Å, 3.4293(5) Å, 3.5293(4) Å und 3.6010(7) Å. Schließlich wird jedes Anion noch von zwei symmetrieäquivalenten Kaliumkationen des Typs K(4) koordiniert. Eines koordiniert η^3 -artig an As(2), As(4) und ungewöhnlicherweise am apikalen As(1) das andere koordiniert nur am Arsenatom As(4). Die K–As Abstände betragen dabei 3.5696(9) Å, 3.4099(9) Å, 3.661(1) Å und 3.4256(8) Å. Damit werden wieder zwei benachbarte As_7^{3-} -Anionen miteinander verknüpft. Da die Kaliumkationen K(4) noch von zwei Ammoniakmolekülen (N(1): 2.918(4) Å und N(4): 2.811(4) Å) koordiniert werden, ergibt sich insgesamt eine $\infty^1[K_3(NH_3)_4(As_7)_2]^{3-}$ bzw. $\infty^1[K_5(18\text{-crown-6})(NH_3)_4(As_7)_2]^-$ Zickzack-Kette, die entlang der kristallographischen *a*-Achse verläuft.

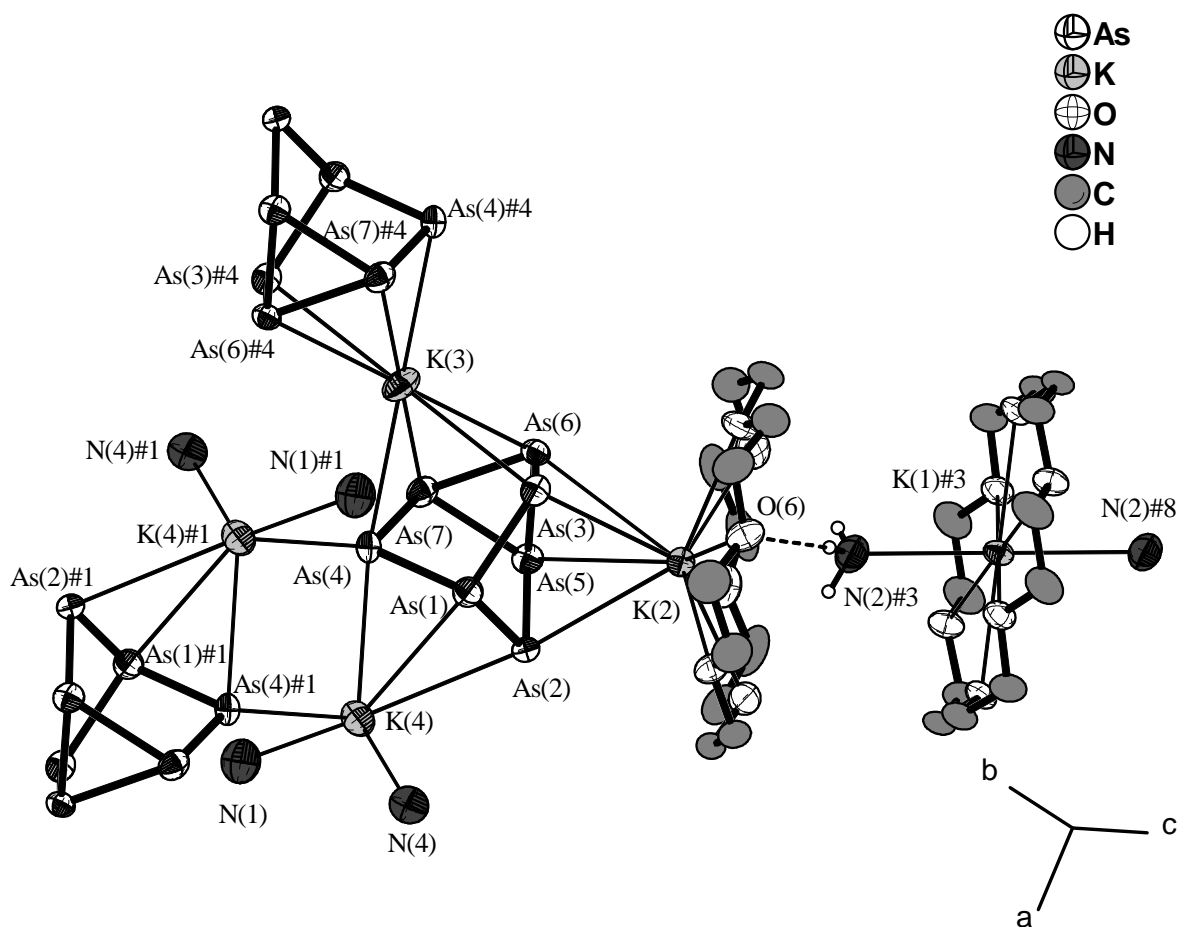


Abbildung 16: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination in $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome nur für H-Brücken eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(3) 2.4165(5), As(1)-As(4) 2.4176(5), As(1)-As(2) 2.4279(5), As(2)-As(5) 2.3666(5), As(3)-As(6) 2.3697(5), As(4)-As(7) 2.3670(5), As(5)-As(7) 2.4877(5), As(6)-As(7) 2.5397(6), As(5)-As(6) 2.5209(6); As(3)-As(1)-As(4) 100.88(2), As(3)-As(1)-As(2) 102.12(2), As(4)-As(1)-As(2) 101.30(2), As(5)-As(2)-As(1) 98.58(2), As(6)-As(3)-As(1) 99.17(2), As(7)-As(4)-As(1) 99.78(2), As(2)-As(5)-As(7) 105.95(2), As(2)-As(5)-As(6) 105.41(2), As(3)-As(6)-As(5) 105.11(2), As(3)-As(6)-As(7) 105.21(2), As(4)-As(7)-As(5) 104.90(2), As(4)-As(7)-As(6) 103.81(2), As(7)-As(5)-As(6) 60.93(2), As(5)-As(6)-As(7) 58.89(2), As(5)-As(7)-As(6) 60.18(2)

H-Brücke: N(2)#3-H(2cn)#3 0.93(6) Å, H(2cn)#3-O(6) 2.60(6) Å, N(2)#3-O(6) 3.513(4) Å, O(6)-H(2cn)#3-N(2)#3 168(5)°, Verkürzung 4%

Symmetrioperationen: #1 $-x+2, -y+2, -z$; #3 $x-1, y-1, z$; #4 $-x+1, -y+2, -z$; #8 $-x+2, -y+2, -z+1$

Das vierte Kaliumkation K(1), das ebenfalls auf einem Inversionszentrum ($1h$) lokalisiert ist, zeigt keine Kontakte zu As_7^{3-} Anionen. Es wird vielmehr von einem Molekül 18-Krone-6 und zwei N(2)-Ammoniakmolekülen vollständig umhüllt. Die K–O Abstände zu den drei symmetrieunabhängigen Sauerstoffatomen des Kronenethers betragen 2.814(2) Å und 2.859(2) Å. Da K(1) symmetriebedingt exakt in der Kronenetherebene liegt, ist es damit fast genau im Zentrum des $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ Kationenkomplexes lokalisiert, zumal die beiden Ammoniakmoleküle fast lotrecht ($87.65(7)^\circ$, 2.918(3) Å) über- und unterhalb der Kronenetherebene liegen.

Diese $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ Komplexe liegen als eine Art „Spacer“ zwischen den $\infty^1[\text{K}_5(18\text{-crown-6})(\text{NH}_3)_4(\text{As}_7)_2]^-$ Ketten, wobei sie diese aber über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten, die senkrecht auf der bc -Ebene stehen, verbinden. Die Abstands- und Winkelangaben zu dieser Wasserstoffbrücke finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 16. Die beiden restlichen Ammoniakmoleküle N(3) und N(5) liegen zwischen diesen Schichten und bilden keine Kontakte zu anderen Atomen oder Molekülen aus.

Abbildung 17 zeigt die Verknüpfung der $\infty^1[\text{K}_5(18\text{-crown-6})(\text{NH}_3)_4(\text{As}_7)_2]^-$ Ketten zu Schichten.

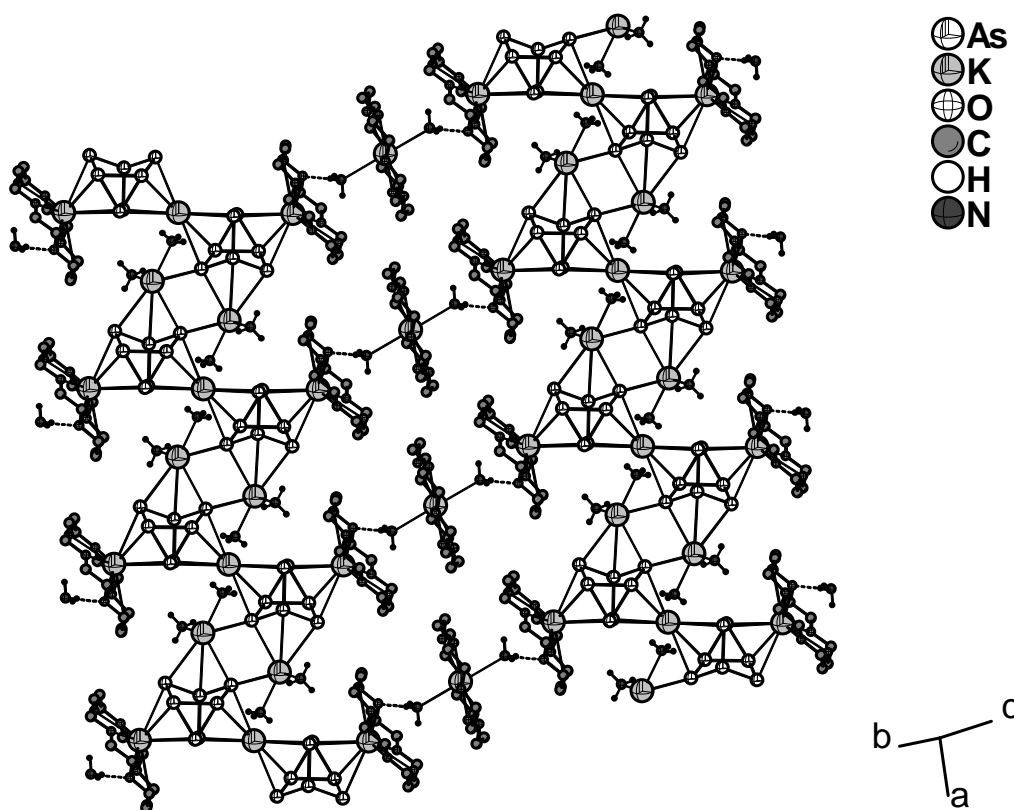


Abbildung 17: Darstellung der zu Schichten verknüpften $^1[\text{K}_5(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_4(\text{As}_7)_2]^-$ -Ketten in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

3.2.2.8 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$

3.2.2.8.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.116 g (0.181 mmol) K_3As_7 mit 0.068 g (0.181 mmol) 2,2,2-crypt vermischt. Auf die Edukte wurde anschließend etwa 30 ml Ammoniak kondensiert und die entstandene orange Lösung bei -40°C für zwei Wochen gelagert. Innerhalb dieser Zeitspanne waren an der Glaswand orangefarbene, unregelmäßig geformte Kristalle gewachsen.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde daraufhin eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.2.8.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 10 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{174}\text{As}_{14}\text{K}_6\text{N}_{18}\text{O}_{24}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1830.62
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
$a/\text{\AA}$	29.067(1)
$b/\text{\AA}$	24.247(1)
$c/\text{\AA}$	34.788(1)
$V/\text{\AA}^3$	24518(2)
<i>Z</i>	8
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-219.6
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.3
Belichtungszeit/min	2.5
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.604
μ/mm^{-1}	4.028
<i>F</i> (000)	12000
Kristallgröße/ mm^3	0.50·0.35·0.25
Kristallfarbe	orange
Kristallform	unregelmäßig
θ -Bereich/ $^\circ$	1.91-25.95
<i>h, k, l</i>	–35/35, –29/29, –42/42
Gemessene Reflexe	171720

Unabhängige Reflexe	23903
R_{int}	0.0604
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.7
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.090/0.365
Daten/Restraints/Parameter	23903/6/1510
S	0.985
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0684/0.0488
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1366/0.1280
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	5.649, -1.334

Tabelle 10: Kristallographische Daten von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DElrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kryptanden und dreier Ammoniakmoleküle wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der restlichen Ammoniakmoleküle wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop, teilweise mit Abstandrestraints (SADI), verfeinert. Die hohe Restelektronendichte mit fünf Maxima von $5.649 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bis $3.610 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ist im Bereich von 0.85 \AA bis 1.40 \AA um die Arsenatome As(8), As(9), As(10) und As(12) lokalisiert. Es konnte weder ein adäquates Fehlordnungsmodell ermittelt werden, noch ließ sich die Elektronendichte durch Austausch von Elementen (As durch Sb) vollständig beschreiben.

3.2.2.8.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$ besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen As_7^{3-} -Anionen (Anion 1: As(1)-As(7), Anion 2: As(8)-As(14)), sechs Kaliumkationen, von denen vier von einem Molekül 2,2,2-crypt chelatisiert werden, sowie zehn Ammoniakmolekülen. Dabei liegen alle Atome auf der allgemeinen Lage 8c der Raumgruppe *Pbca*.

Die charakteristischen Werte für die Heptaarsenidanionen betragen im einzelnen $2.421 \text{ \AA}/2.421 \text{ \AA}$ für C_m , $2.358 \text{ \AA}/2.352 \text{ \AA}$ für B_m , $2.528 \text{ \AA}/2.535 \text{ \AA}$ für A_m , $101.4^\circ/101.1^\circ$ für δ_m , $99.3^\circ/99.7^\circ$ für γ_m und $105.0^\circ/104.8^\circ$ für β_m . Für die Höhen H wurden Werte von $3.3382(6) \text{ \AA}$ und $3.3408(7) \text{ \AA}$ ermittelt, was Quotienten $Q = H/A_m$ von je 1.32 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 18 aufgeführt.

Beide Heptaarsenidanionen werden von zwei (K(5) und K(6)) Kaliumkationen η^4 -artig koordiniert (siehe Abbildung 18). K(5) koordiniert Anion 1 an den Arsenatomen As(2), As(3), As(5), As(6) und Anion 2 an den Arsenatomen As(9), As(10), As(12), As(13) mit K–As Abständen von 3.487(1) Å, 3.455(1) Å, 3.613(1) Å, 3.604(1) Å und 3.430(1) Å, 3.372(1) Å, 3.906(1) Å, 3.894(1) Å. Für die Koordination von K(6) an den Arsenatomen As(3), As(4), As(6), As(7) und As(9)#2, As(11)#2, As(12)#2, As(14)#2 wurden Abstände von 3.502(1) Å, 3.437(1) Å, 3.800(1) Å, 3.728(1) Å und 3.500(1) Å, 3.448(1) Å, 3.757(1) Å, 3.650(1) Å ermittelt. Wie bereits öfter bemerkt sind die Abstände zwischen den Kaliumkationen und den formal negativ geladenen Arsenatomen etwas kürzer als zwischen den Kationen und den Arsenatomen der Basisfläche. An beiden Kationen koordinieren außerdem noch ein bzw. zwei Ammoniakmoleküle. Für K(5), das von N(9) koordiniert wird ergibt sich ein K–N Abstand von 3.438(6) Å, während die Abstände zwischen K(6) und N(10)#2 bzw. N(11) 3.445(7) Å bzw. 3.525(9) Å betragen.

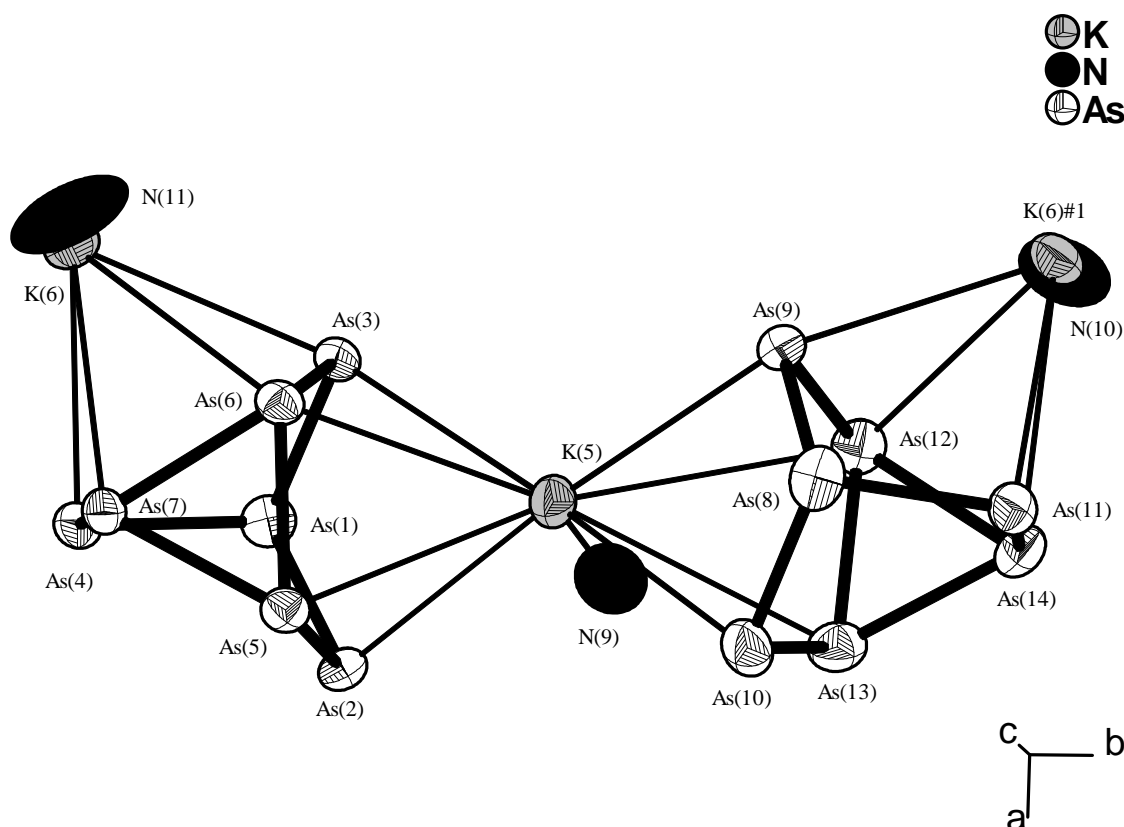


Abbildung 18: Darstellung der Koordination beider As_7^{3-} -Anionen und der verbindenden Kaliumkationen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(2) 2.4182(7), As(1)-As(3) 2.4206(7), As(1)-As(4) 2.4246(8), As(2)-As(5) 2.3554(7), As(3)-As(6) 2.3669(7), As(4)-As(7) 2.3511(8), As(5)-As(6) 2.5230(7), As(5)-As(7) 2.5370(7), As(6)-As(7) 2.5239(7), As(8)-As(10) 2.4087(9), As(8)-As(11) 2.4122(8), As(8)-As(9) 2.4418(8), As(9)-As(12) 2.3491(8), As(10)-As(13) 2.3466(9), As(11)-As(14) 2.3597(8), As(12)-As(13) 2.5122(8), As(12)-As(14) 2.5514(8), As(13)-As(14) 2.5415(8); As(2)-As(1)-As(3) 102.25(3), As(2)-As(1)-As(4) 99.96(3), As(3)-As(1)-As(4) 101.89(3), As(5)-As(2)-As(1) 99.73(3), As(6)-As(3)-As(1) 98.93(2), As(7)-As(4)-As(1) 99.36(2), As(2)-As(5)-As(6) 105.09(3), As(2)-As(5)-As(7) 104.12(3), As(3)-As(6)-As(5) 105.45(3), As(3)-As(6)-As(7) 104.92(3), As(4)-As(7)-As(6) 105.51(3), As(4)-As(7)-As(5) 104.71(3), As(6)-As(5)-As(7) 59.84(1), As(5)-As(6)-As(7) 60.36(1), As(6)-As(7)-As(5) 59.80(2), As(10)-As(8)-As(11) 100.04(3), As(10)-As(8)-As(9) 102.10(3), As(11)-As(8)-As(9) 101.29(3), As(12)-As(9)-As(8) 99.15(3), As(13)-As(10)-As(8) 99.84(3), As(14)-As(11)-As(8) 100.01(3), As(9)-As(12)-As(13) 105.93(3), As(9)-As(12)-As(14) 104.52(3), As(10)-As(13)-As(12) 105.20(3), As(10)-As(13)-As(14) 104.66(3), As(11)-As(14)-As(13) 103.69(3), As(11)-As(14)-As(12) 105.01(3), As(13)-As(12)-As(14) 60.25(2), As(12)-As(13)-As(14) 60.64(2), As(13)-As(14)-As(12) 59.11(2)

Symmetrieoperation: #1 $-x-1/2, y+1/2, z$

Durch die geschilderten koordinativen Wechselwirkungen entstehen ${}^1_{\infty}[\text{K}_2(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2]^{4-}$ Ketten, die entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufen (siehe Abbildung 19).

Die restlichen vier Kaliumkationen (K(1), K(2), K(3), K(4)) werden von je einem Molekül 2,2,2-crypt chelatisiert. Die Kaliumkationen liegen mit K–O und K–N Abständen von 2.780(4) Å bis 2.927(4) Å und von 2.967(5) Å bis 3.051(4) Å relativ zentral in den $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ Komplexen.

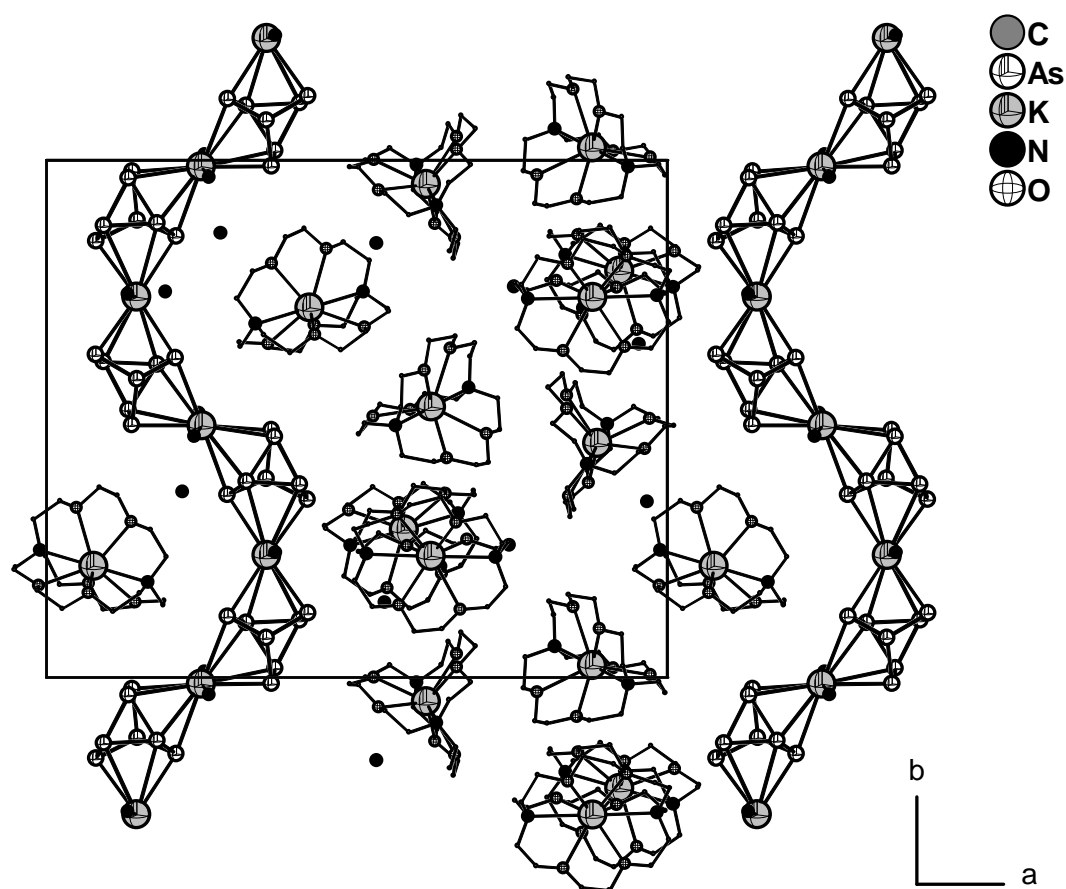


Abbildung 19: Darstellung der ${}^1_{\infty}[\text{K}_2(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2]^{4-}$ Ketten und der dazwischen liegenden $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ Komplexe in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$ als Projektion auf die *ab*-Ebene. Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

N–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den [K(2,2,2-crypt)]⁺ Komplexen und den restlichen Ammoniakmolekülen sowie N–H \cdots N Wasserstoffbrücken zwischen diesen Ammoniakmolekülen führen zu keinen ausgedehnten Strukturen. Sie sind in Tabelle 11 zusammengestellt und wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW Radien/%
0.91	2.56	3.181(9)	126	N(10)–H(10C) \cdots N(16)#1	7
0.90(8)	2.36(8)	3.224(8)	159(11)	N(13)–H(13D) \cdots O(12)#3	13
0.96(8)	2.58(8)	3.41(1)	144(6)	N(14)–H(14C) \cdots N(13)	6
1.04(8)	2.41(8)	3.43(1)	163(6)	N(14)–H(14D) \cdots N(12)#3	12
0.96(8)	2.34(8)	3.269(7)	161(6)	N(15)–H(15C) \cdots O(1)	14
1.1(1)	2.5(1)	3.460(7)	155(7)	N(15)–H(15D) \cdots O(8)#4	8
0.92(9)	2.57(9)	3.466(8)	164(7)	N(15)–H(15E) \cdots O(5)	6
1.07(9)	2.2(1)	3.116(7)	140(13)	N(16)–H(16C) \cdots O(24)	19
1.02(8)	2.4(1)	3.181(9)	137(9)	N(16)–H(16D) \cdots N(10)#2	13
1.2(2)	2.2(2)	3.36(1)	159(15)	N(18)–H(18E) \cdots O(7)	19

Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in [K(2,2,2-crypt)]₄K₂(As₇)₂ · 10NH₃. Als vdW Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #1 $-x-1/2, y+1/2, z$; #2 $-x-1/2, y-1/2, z$; #3 $x, -y+1/2, z-1/2$; #4 $x+1/2, y, -z+1/2$

Abbildung 20 zeigt die vier $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe und die Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

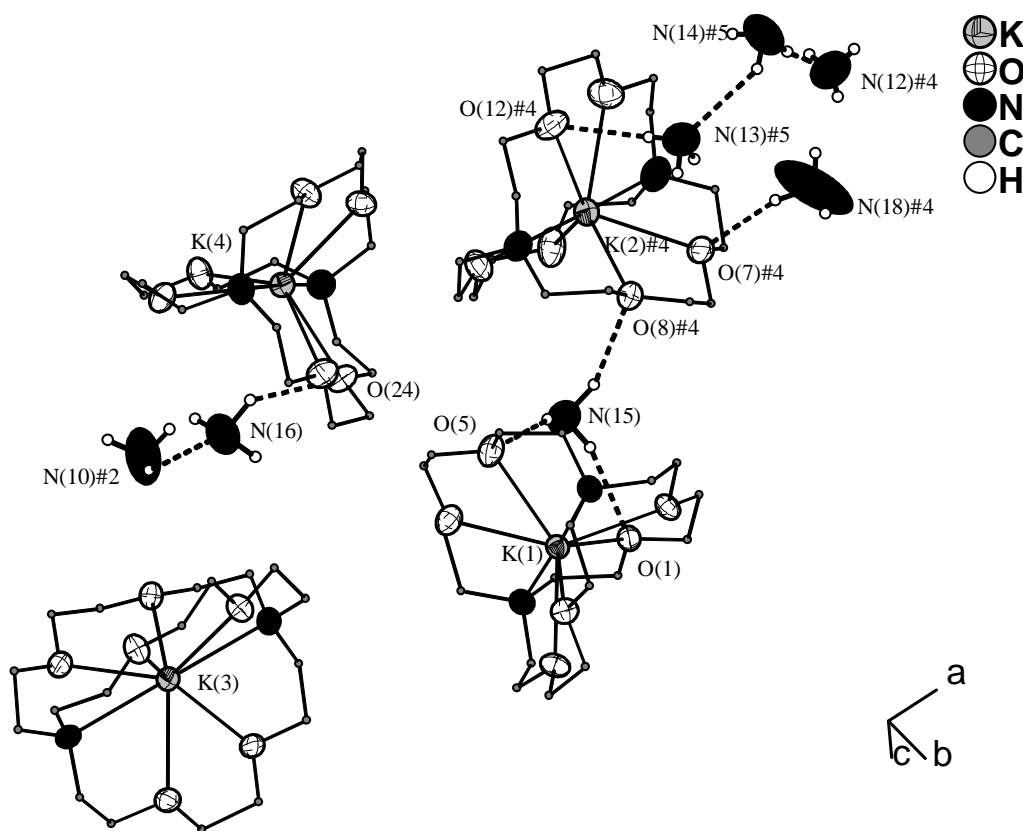


Abbildung 20: Darstellung der $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe und der Wasserstoffbrücken in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide (mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sind nur für Kalium, Stickstoff und Sauerstoff gezeichnet.

3.2.2.9 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$

3.2.2.9.1 Darstellung

Methode 1: Ein Schlenkrohr wurde mit 0.078 g (0.099 mmol) Rb_4As_6 und 0.104 g (0.394 mmol) 18-Krone-6 befüllt. Auf die Edukte wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. Die anfangs orangefarbene und später grüne Lösung wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Monat gelagert. In dieser Zeit waren an der Glaswand orangefarbene, oktaederförmige Kristalle gewachsen.

Methode 2: Eine Lösung von 0.167 g (0.211 mmol) Rb_4As_6 , 0.058 g (0.106 mmol) Sb_2Ph_4 und 0.170 g (0.633 mmol) 18-Krone-6 in 20 ml Ammoniak wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Monate gelagert. An der Glaswand waren währenddessen orangefarbene Kristalle von $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$ neben grünen, nicht messbaren Kristallen (siehe 3.6.3.1 evtl. $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$) gewachsen.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.2.9.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 12 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{As}_7\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Rb}_3$ ¹
Formelmasse/ g mol^{-1}	1704.01 ¹
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	18.018(1)
$b/\text{\AA}$	19.271(1)
$c/\text{\AA}$	20.603(1)
$\beta/^\circ$	108.149(8)
$V/\text{\AA}^3$	6798.0(6)
Z	4
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-267
φ -Inkrement/ $^\circ$	1
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.665
μ/mm^{-1}	5.593

¹ Summenformel und Formelmasse in „idealisierter“ Form

F(000)	3392
Kristallgröße/mm ³	0.40·0.30·0.20
Kristallfarbe	orange
Kristallform	oktaederförmig
θ -Bereich/°	2.08-25.93
h, k, l	–21/21, –23/23, –25/25
Gemessene Reflexe	70489
Unabhängige Reflexe	13127
R_{int}	0.0709
Vollständigkeit gegenüber θ /%	98.9
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.109/0.326
Daten/Restraints/Parameter	13127/12/735
S	0.957
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0593/0.0390
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0962/0.0907
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	0.808, –0.757

Tabelle 12: : Kristallographische Daten von [Rb(18-Krone-6)]₃As₇ · 8NH₃.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether und einiger Ammoniakmoleküle wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die restlichen Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop (teilweise mit Abstandrestraints (SADI)) verfeinert. Für zwei Ammoniakmoleküle konnten keine Wasserstoffatome lokalisiert werden, weshalb die röntgenographisch ermittelte Summenformel und die zugehörige Formelmasse C₃₆H₉₀As₇N₈O₁₈Rb₃ und 1704.01 g mol^{–1} lauten.

3.2.2.9.3 Strukturbeschreibung

Alle Atome der Struktur liegen auf der allgemeinen Lage $4e$ der Raumgruppe $P2_1/n$. Die charakteristischen Werte für das Heptaarsenidanion betragen im einzelnen 2.421 Å für C_m , 2.361 Å für B_m , 2.524 Å für A_m , 101.6° für δ_m , 99.0° für γ_m und 105.2° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von 3.3329(7) Å ermittelt, was einem Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.32 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 21 aufgeführt.

Das Heptaarsenidanion wird von drei Rubidiumkationen, die ihrerseits von je einem Molekül 18-Krone-6 koordiniert werden, umgeben, was zu neutralen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7$ -Komplexen führt (siehe Abbildung 21). Die Rubidiumkationen koordinieren dabei hauptsächlich an den zweibindigen, formal negativ geladenen Arsenatomen des Käfiganions. Während Rb(2) und Rb(3) η^2 -artig an den divalenten Arsenatomen As(2), As(4) und As(2), As(3) mit Abständen von 3.5084(7) Å, 3.6278(6) Å und 3.5270(7) Å, 3.6112(6) Å koordinieren, ergibt sich für Rb(1) eine eher η^4 -artige Koordination an den Arsenatomen As(3), As(4), As(6) und As(7), wobei die Abstände 3.6080(6) Å, 3.6076(6) Å, 3.7088(7) Å und 3.7175(6) Å betragen. Die Abstände von Rb(2) und Rb(3) zu den Arsenatomen der Basisfläche sind mit 3.9350(7) Å bis 4.0060(7) Å deutlich länger. Die Koordination der Rubidiumkationen durch die Kronenether zeigt die übliche Exzentrizität mit Rb–O Abständen von 2.896(4) Å bis 3.201(4) Å und Auslenkungen von 1.290(2) Å, 1.201(1) Å und 1.212(2) Å.

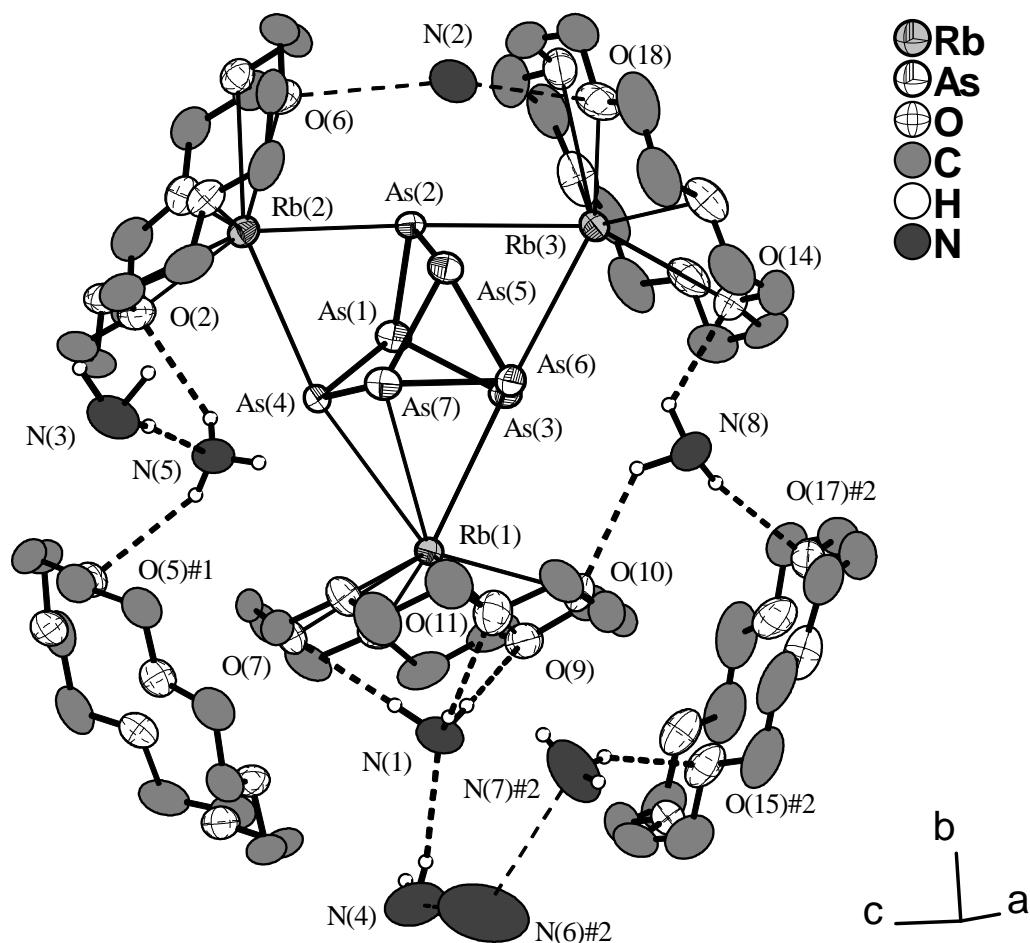


Abbildung 21: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination sowie der H-Brücken in $[\text{Rb(18-Krone-6)}]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kronenether-Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(2) 2.4186(7), As(1)-As(3) 2.4200(7), As(1)-As(4) 2.4251(6), As(2)-As(5) 2.3566(8), As(3)-As(6) 2.3707(8), As(4)-As(7) 2.3567(7), As(5)-As(7) 2.5117(7), As(5)-As(6) 2.5199(7), As(6)-As(7) 2.5417(7); As(2)-As(1)-As(3) 101.59(3), As(2)-As(1)-As(4) 101.72(2), As(3)-As(1)-As(4) 101.51(2), As(5)-As(2)-As(1) 99.08(2), As(6)-As(3)-As(1) 98.82(2), As(7)-As(4)-As(1) 99.19(2), As(2)-As(5)-As(7) 105.41(3), As(2)-As(5)-As(6) 104.89(2), As(3)-As(6)-As(5) 105.25(2), As(3)-As(6)-As(7) 104.95(3), As(4)-As(7)-As(5) 105.23(2), As(4)-As(7)-As(6) 104.72(2), As(7)-As(5)-As(6) 60.68(2), As(5)-As(6)-As(7) 59.50(2), As(5)-As(7)-As(6) 59.82(2)

Symmetrioperationen: #1 $-x+1/2, y-1/2, -z+5/2$; #2 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

Alle acht Ammoniakmoleküle sind an $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ oder $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücken beteiligt. Diese H-Brücken treten sowohl innerhalb der als auch zwischen den $[\text{Rb(18-Krone-6)}]_3\text{As}_7$ -Komplexen auf, was zur Bildung von parallel zur *bc*-Ebene liegenden Schichten führt. Obwohl für die Ammoniakmoleküle N(2) und N(6) keine Wasserstoffatome lokalisiert werden

konnten ist, wegen der relativ kurzen Abstände zu benachbarten Sauerstoffatomen oder Ammoniakmolekülen, eine Beteiligung dieser Atome am Wasserstoffbrückenverbund anzunehmen. Die H-Brücken der Verbindung wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$	D-H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW Radien/%
0.94(6)	2.38(7)	3.311(6)	171(8)	N(1)–H(1AN) \cdots O(9)	13
1.02(7)	2.37(7)	3.390(7)	177(8)	N(1)–H(1BN) \cdots O(7)	13
1.03(6)	2.63(7)	3.534(7)	147(6)	N(1)–H(1CN) \cdots O(11)	3
1.20(5)	2.32(5)	3.524(7)	175(6)	N(3)–H(3AN) \cdots N(5)	16
0.82(6)	2.50(6)	3.297(9)	164(8)	N(4)–H(4BN) \cdots N(1)	9
0.91	2.50	3.258(6)	141	N(5)–H(5AN) \cdots O(2)	8
0.91	2.60	3.316(6)	136	N(5)–H(5BN) \cdots O(5)#1	4
0.91	2.50	3.357(7)	158	N(7)–H(7AN) \cdots O(15)	8
1.07(6)	2.59(7)	3.420(7)	133(5)	N(8)–H(8AN) \cdots O(10)	5
0.99(6)	2.35(6)	3.272(6)	155(6)	N(8)–H(8BN) \cdots O(17)#2	14
1.17(7)	2.4(1)	3.272(6)	129(8)	N(8)–H(8CN) \cdots O(14)	12
–	–	3.260(7)	–	N(2)–H(x) \cdots O(6)	–
–	–	3.375(7)	–	N(2)–H(x) \cdots O(18)	–
–	–	3.30(1)	–	N(6)–H(x) \cdots N(4)#2	–
–	–	3.37(1)	–	N(6)–H(x) \cdots N(7)	–

Tabelle 13: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$ Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #1 $-x+1/2, y-1/2, -z+5/2$; #2 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

Abbildung 22 zeigt einen Überblick über die Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$.

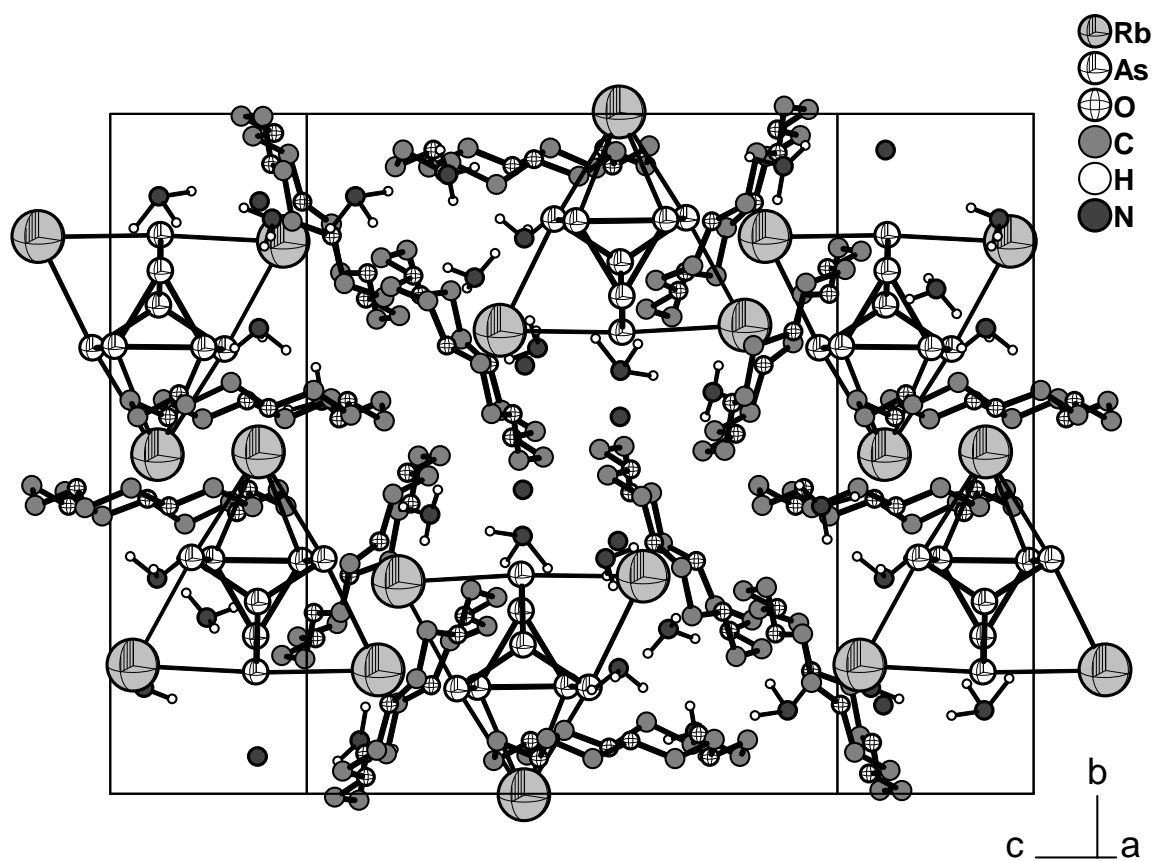


Abbildung 22: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$. Kronenether-Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

3.2.2.10 Darstellung und Charakterisierung von Cs(PPh₄)₂As₇ · 5NH₃ [27]

3.2.2.10.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.111 g (0.113 mmol) Cs₄As₆ und 0.190 g (0.453 mmol) PPh₄I vorgelegt. Darauf wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und die entstandene gelbe Lösung für drei Monate bei –40 °C gelagert. In dieser Zeit waren schwarze blockartige Kristalle gewachsen.

Ein geeignet erscheinendes Exemplar wurde der Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

3.2.2.10.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 14 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von Cs(PPh₄)₂As₇ · 5NH₃.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₅ As ₇ CsN ₅ P ₂
Formelmasse/gmol ⁻¹	1421.26
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	13.4072(7)
<i>b</i> /Å	29.6400(1)
<i>c</i> /Å	13.7897(7)
<i>β</i> /°	93.997(6)
<i>V</i> /Å ³	5466.6(4)
<i>Z</i>	4
Detektorabstand/mm	70
φ-Bereich/°	0-194
φ-Inkrement/°	0.5
Belichtungszeit/min	1
ρ _c /Mg·m ⁻³	1.727
μ/mm ⁻¹	4.977
F(000)	2776
Kristallgröße/mm ³	0.50·0.50·0.40
Kristallfarbe	schwarz
Kristallform	blockartig
θ-Bereich/°	2.02- 25.98
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16/16, –36/36, –16/16
Gemessene Reflexe	41922
Unabhängige Reflexe	10631
<i>R</i> _{int}	0.0308

Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.2
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.065/0.139
Daten/Restraints/Parameter	10631/0/661
S	1.003
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0308/ 0.0554
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0569/0.0388
$\rho_{max}, \rho_{min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.527, -0.582

Tabelle 14: Kristallographische Daten von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Tetraphenylphosphonium-Kationen wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop verfeinert.

3.2.2.10.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$, in der alle Atome auf der allgemeinen Lage $4e$ der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ liegen, setzt sich aus Heptaarsenidanionen, Cäsiumkationen, Tetraphenylphosphonium-Kationen und Kristallammoniak zusammen. Die charakteristischen Werte für das Heptaarsenidanionen betragen im einzelnen 2.522 \AA für C_m , 2.351 \AA für B_m , 2.522 \AA für A_m , 101.1° für δ_m , 99.4° für γ_m und 105.1° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.3395(5) \text{ \AA}$ ermittelt, was einem Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.31 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 23 aufgeführt.

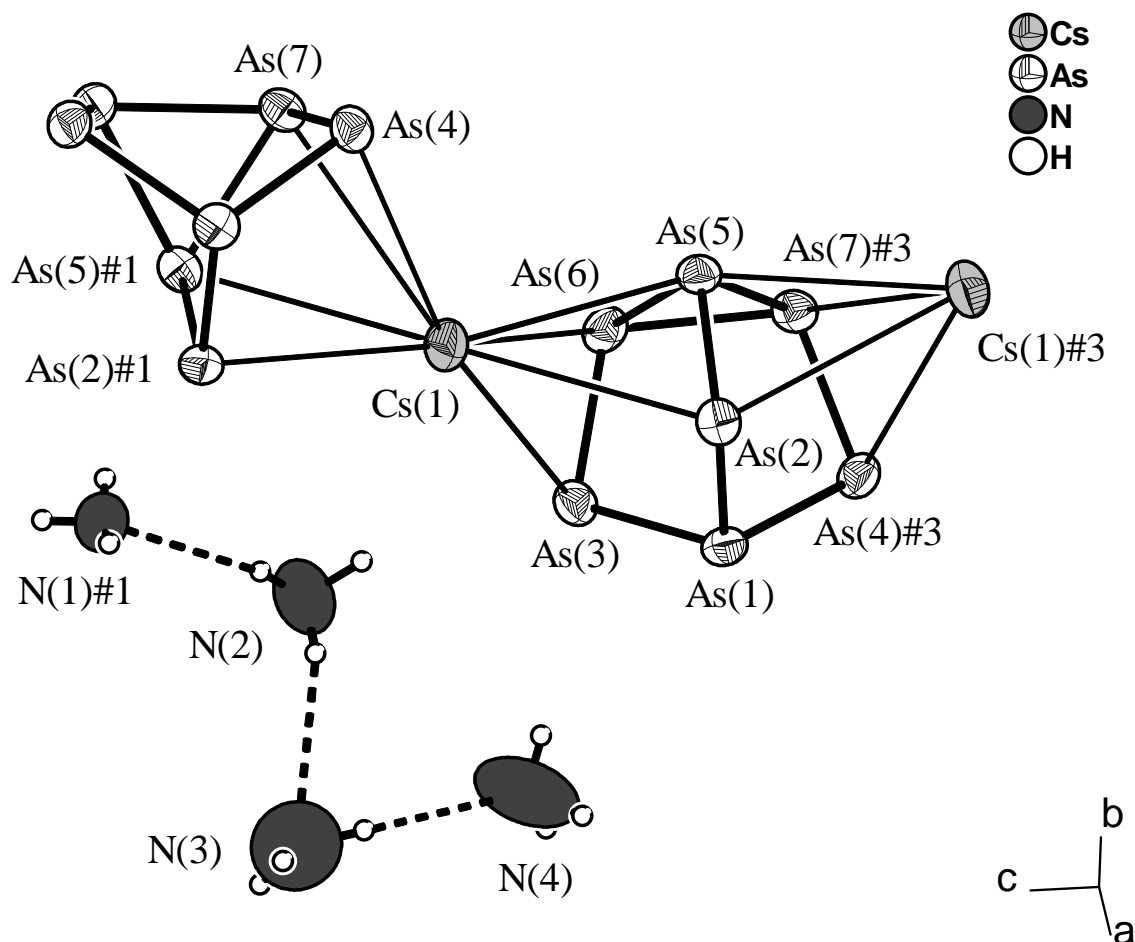


Abbildung 23: Darstellung der Anionen und Cäsiumkationen Koordination ,sowie der H-Brücken in $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(2) 2.4207(4), As(1)-As(3) 2.4244(4), As(1)-As(4)#3 2.4278(4), As(2)-As(5) 2.3611(4), As(3)-As(6) 2.3443(4), As(4)-As(7) 2.3473(4), As(5)-As(7)#3 2.5250(4), As(5)-As(6) 2.5332(4), As(6)-As(7)#3 2.5078(4); As(2)-As(1)-As(3) 101.78(1), As(2)-As(1)-As(4)#3 100.28(1), As(3)-As(1)-As(4)#3 101.27(1), As(5)-As(2)-As(1) 99.01(1), As(6)-As(3)-As(1) 99.81(1), As(7)-As(4)-As(1)#1 99.50(1), As(2)-As(5)-As(7)#3 104.87(1), As(2)-As(5)-As(6) 105.87(1), As(3)-As(6)-As(7)#3 105.28(1), As(3)-As(6)-As(5) 104.33(1), As(4)-As(7)-As(6)#1 105.46(1), As(4)-As(7)-As(5)#1 104.58(1), As(7)#3-As(5)-As(6) 59.44(1), As(7)#3-As(6)-As(5) 60.12(1), As(6)#1-As(7)-As(5)#1 60.44(1)

Symmetrioperationen: #1 $x, -y+1/2, z+1/2$; #3 $x, -y+1/2, z-1/2$

Jedes As_7^{3-} -Anion wird von insgesamt zwei Cäsiumkationen koordiniert (siehe Abbildung 23). Das Cäsiumkation Cs(1) koordiniert dabei an zwei benachbarten Heptaarsenidanionen jeweils η^4 -artig an den Arsenatomen As(2), As(3), As(5), As(6) und As(2)#1, As(4), As(5)#1, As(7). Cs(1) weist also eine Koordinationszahl von acht auf. Die Cs–As Abstände liegen bei 3.7329(4) Å, 3.9362(3) Å, 3.6336(4) Å, 3.8297(4) Å und 3.7490(4) Å,

3.9380(3) Å, 3.6531(4) Å, 3.7890(4) Å, wobei die relativ langen Abstände zu den zweibindigen Arsenatomen As(3) und As(4) auffallen. Die entstehenden $^1_\infty[\text{CsAs}_7]^{2-}$ Ketten verlaufen parallel der kristallographischen *c*-Achse und werden von den großen nichtkoordinierenden PPh_4^+ -Kationen voneinander separiert (siehe Abbildung 24).

Vier der fünf Ammoniakmoleküle sind über Wasserstoffbrücken zu einer kurzen viergliedrigen Kette verbunden, während das fünfte Ammoniakmolekül mit einem Abstand zum nächsten Nachbaratom (N(5)-Cs(1) 4.136(5) Å) als isoliert angesehen werden kann. Die H-Brücken der Verbindung wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ Å}$ und $\angle(\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{Å}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.86(5)	2.57(5)	3.407(5)	166(4)	N(2)–H(2BN) \cdots N(1)#1	7
0.84(4)	2.61(4)	3.410(7)	160(3)	N(2)–H(2CN) \cdots N(3)	5
0.95(5)	2.23(6)	3.176(9)	175(5)	N(3)–H(3CN) \cdots N(4)	19

Tabelle 15: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #1 *x*, $-y+1/2$, $z+1/2$

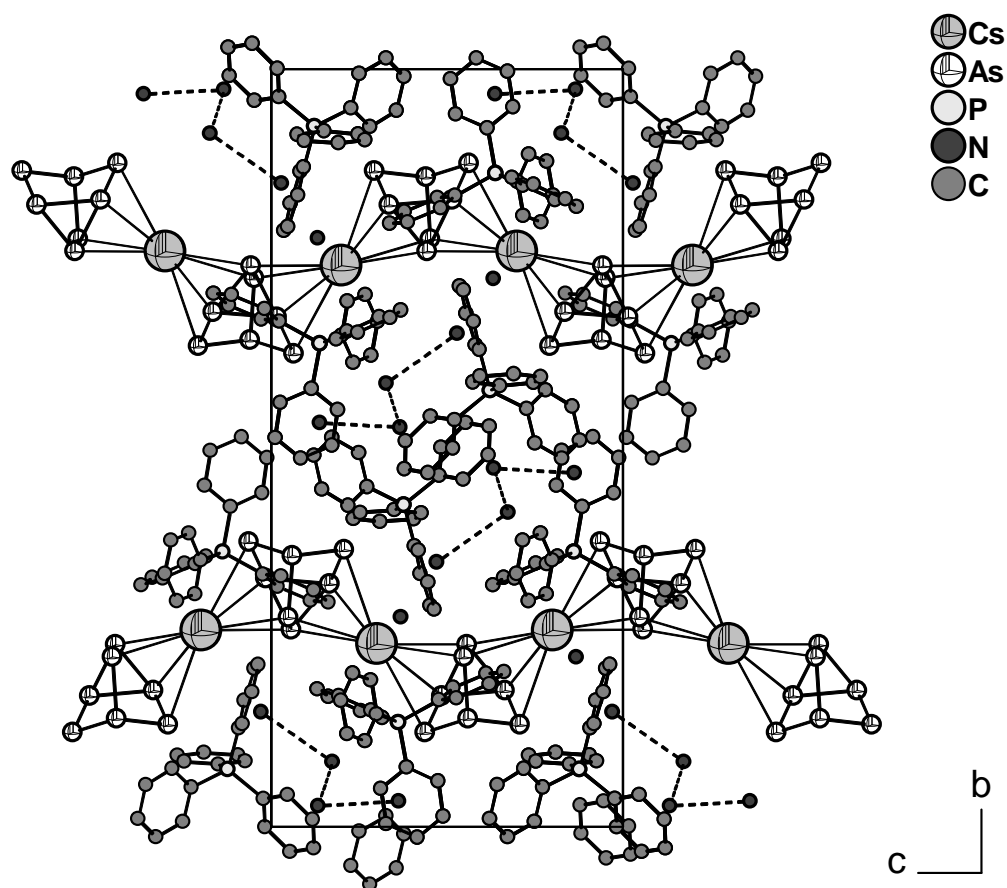


Abbildung 24: Darstellung der $[\text{CsAs}_7\text{P}_4]^{2-}$ -Ketten mit den separierenden PPh_4^+ -Kationen, sowie den Ammoniakketten als Projektion auf die bc -Ebene. Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

3.2.2.11 Diskussion und Zusammenfassung

Die Tetraamminlithium-Komplexe in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ stellen einen der bekanntesten homoleptischen Amminkomplex dar, der sich fast immer bei Gegenwart von Lithium Kationen in Ammoniak bildet. Es gibt daher eine große Zahl von Verbindungen die $[\text{Li}(\text{NH}_3)]^+$ enthalten. Beispiele sind $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ [103], $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$ [104] oder $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Te}_2$ [105]. Eine direkte Koordination des Lithium Kations am Anion wird dagegen nur sehr selten beobachtet (siehe unten). Bei diesen Anionen handelt es sich dann um relativ kleine hochgeladene Teilchen wie z.B. das Sb_5^{5-} , welches in der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}_2(\text{NH}_3)_2\text{Sb}_5] \cdot 2\text{NH}_3$ von zwei Lithium Kationen koordiniert wird [106].

3.2.2.11.1 Abmessungen der As_7^{3-} Anionen

In Tabelle 16 sind die Kenndaten aller in dieser Arbeit beschriebenen As_7^{3-} -Anionen sowie einiger Heptaarsanortricyclananionen aus der Literatur zusammengestellt.

	A_m	B_m	C_m	δ_m	γ_m	β_m	H	Q
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ [27,107]	2.50	2.34	2.40	101.1	99.5	105.0	3.318(3)	1.33
$\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ [27,107]	2.515	2.343	2.404	101.3	99.5	104.9	3.320(1)	1.32
$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	2.505	2.366	2.411	101.2	99.5	105.0	3.3464(6)	1.34
$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$	2.52	2.35	2.41	101.6	99.1	105.0	3.3167(8)	1.32
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$	2.52/	2.37/	2.42/	101.1/	99.5/	105.0/	3.355(1)/	1.33/
	2.53	2.37	2.42	101.1	99.8	104.8	3.357(1)	1.33
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	2.516	2.368	2.421	101.4	99.2	105.1	3.3440(7)	1.33
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	2.528/	2.358/	2.421/	101.4/	99.3/	105.0/	3.3382(6)/	1.32/
	2.535	2.352	2.421	101.1	99.7	104.8	3.3408(7)	1.32
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$ [27]	2.524	2.361	2.421	101.6	99.0	105.2	3.3329(7)	1.32
$\text{Cs}(\text{PPh}_3)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ [27]	2.522	2.351	2.424	101.1	99.4	105.1	3.3395(5)	1.31
Durchschnitt	2.52	2.36	2.42	101.3	99.4	105.0	3.337	1.32

Li ₃ As ₇ [18]	2.495	2.401	2.424	100.5	101.5	104.5	3.446	1.38
Na ₃ As ₇ [17]	2.492	2.361	2.411	100.5	99.9	105.0	3.358	1.35
K ₃ As ₇ [19]	2.534	2.364	2.424	101.0	99.9	104.8	3.348	1.32
Rb ₃ As ₇ [16,19]	2.511	2.327	2.404	101.4	99.1	105.1	3.298	1.31
Cs ₃ As ₇ [19,76]	2.504	2.355	2.411	101.8	98.5	105.2	3.309	1.32
Ba ₃ As ₁₄ [108]	2.498	2.399	2.432	101.2	99.0	105.2	3.378	1.35
Li ₃ As ₃ · 3DME · OEt [29]	2.498	2.353	2.407	101.0	99.6	105.1	3.337	1.34
Li ₃ As ₇ · 3TMEDA [109]	2.487	2.372	2.427	101.0	99.0	105.3	3.354	1.35
Rb ₃ As ₇ · 3en [110]	2.499	2.352	2.401	102.1	98.5	105.2	3.298	1.32
Cs ₃ As ₃ · NH ₃ [76]	2.512	2.355	2.401	102.2	98.5	105.1	3.291	1.31

Tabelle 16: Kenndaten der As₇³⁻-Anionen in verschiedenen Verbindungen.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass sich die As₇³⁻-Anionen aller hier neu beschriebenen Verbindungen recht ähnlich sind. Der Quotient Q , auch normierte Höhe genannt, liegt für alle Anionen im Bereich von 1.31 bis 1.34. Dieser Wert wird als Maß für den anionischen Charakter, d.h. ob die die drei negativen Ladungen am Anion verbleiben bzw. kovalent gebundene Substituenten vorliegen, der Heptapniktide verwendet, wobei Q umso kleiner ist, je ionischer der Heptapniktidkäfig ist. Da in den vorliegenden Verbindungen nur unsubstituierte As₇-Einheiten enthalten sind, sollten die Werte von Q vor allem dem Einfluss der Kationen zuzuordnen sein. Für stark ionische aufgebaute Nortricyclan ist außerdem die Größenabfolge $A > C > B$ und $\delta > \gamma$ charakteristisch. Dabei wird A mit steigendem ionischen Charakter immer größer, was bei gleichzeitiger Stauchung des Käfigs (H wird kleiner) zu der oben angeführten Verringerung von Q führt.

Besonders zeigt sich dies in den reinen Festkörperverbindungen Li₃As₇ bis Cs₃As₇. Die Werte für Q ändern sich hier von 1.38 nach 1.32. In der Lithiumverbindung wird also die negative Ladung der Anionen teilweise von den Kationen übernommen, womit die Li–As Wechselwirkungen nicht nur ionischer, sondern auch teilweise kovalenter Natur sind. In der Verbindungen Cs₃As₇, wie auch in Rb₃As₇ und K₃As₇, bleibt die negative Ladung hauptsächlich auf den Anionen lokalisiert und die Cs(Rb, K)–As Wechselwirkungen sind vornehmlich ionischer Natur. Die Natriumverbindung mit einem Wert Q von 1.35 repräsentiert dabei eine Art Übergang.

In der Verbindung $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7$ verhindern die Ammoniakmoleküle durch Bildung von Tetraamminlithium Komplexen einen direkten Kationen-Anionen Kontakt, was sich in einem Q -Wert von 1.34 niederschlägt. Dagegen wurde für die Anionen in $\text{Cs}(\text{PPh}_3)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ ein Q -Wert von 1.31 ermittelt, was unter den hier vorgestellten As_7^{3-} den niedrigsten Wert bedeutet. Hier steht wegen der nicht koordinierenden PPh^+ Kationen nur ein Kation für die Ladungsübertragung zur Verfügung. Interessant ist auch ein Vergleich der einzelnen Verbindungen, welche dieselben Kationen enthalten. Zwar sind die Unterschiede nur gering, aber nichts desto trotz augenscheinlich. Die beiden Natriumverbindungen $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ und $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ eignen sich dabei besonders gut, da sie sich vor allem dadurch unterscheiden, wie viele Natriumkationen für die direkte Koordination am Heptaarsenid zur Verfügung stehen. Wie zu erwarten wurden für die Verbindung, in der zwei Natriumkationen von Kryptanden der direkten Koordination am Anion entzogen, sind die kleineren Werte für Q ermittelt. Eine ähnliche Tendenz stellt man auch bei den Kaliumverbindungen in Bezug auf die Verwendung von 18-Krone-6 oder 2,2,2-crypt fest.

3.2.2.11.2 Kationen-Anionen-Substruktur

Um von isolierten Heptaarsenidanionen zu höherdimensionalen Kationen-Anionen-Substrukturen zu gelangen müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein.

Bei den Kationen muss es sich natürlich um potenziell koordinationsfähige Kationen handeln, die zudem eine Präferenz gegenüber den Heptaarsenidanionen aufweisen sollten. Dabei lassen sich die meisten Sachverhalte recht einfach mit dem bekannten HSAB Prinzip [111] erklären. Lithium als Gegenion für As_7^{3-} bildet daher mit dem im Vergleich zum As_7^{3-} viel härteren Ammoniak homoleptische Amminkomplexe, statt direkt am Anion zu koordinieren. Dies führt zu isolierten Anionen, die von Tetraamminlithium-Komplexen voneinander separiert werden wie es in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7$ der Fall ist. Cäsium am anderen Ende der Skala koordiniert aufgrund seines sehr weichen Charakters eher am Heptaarsenid, wodurch dreidimensionale Netzwerkstrukturen wie in $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ entstehen. In $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ hingegen sind zwei Cäsiumkationen durch nicht koordinierende PPh_4^+ Kationen ersetzt. Dadurch bleibt für jedes As_7^{3-} formal nur ein koordinierendes Kation zur Verfügung. Aufgrund seiner starken Tendenz dort zu koordinieren bilden sich aber zumindest ${}^1_\infty[\text{CsAs}_7]^{2-}$ -Ketten, in denen ein Cs^+ zwei As_7^{3-} verbindet.

Dieser einfache Sachverhalt wird nun durch die Verwendung von Kronenethern und Kryptanden, durch welche die Alkalimetallkationen (Li^+ ausgenommen) bevorzugt koordiniert werden, etwas erweitert. In den beiden Natriumverbindungen $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$

und $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ werden ein oder zwei Na^+ vollständig vom Kryptanden eingeschlossen, womit nur mehr zwei bzw. ein Kation für eine direkte Koordination am Anion verbleibt. Zwar sind die Natriumkationen noch hart genug um homoleptische Amminkomplexe wie $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+$ (siehe $\text{Na}(\text{NH}_3)_5\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ [102]) oder $[\text{Na}(\text{NH}_3)_7]^+$ [112] zu bilden, dennoch zeigt sich hier schon eine starke Tendenz, auch an das weiche As_7^{3-} zu koordinieren. So finden sich in der Kristallstruktur von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^-$ -Einheiten, die zu ${}^1_\infty[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^-$ -Ketten verknüpft sind, in der Kristallstruktur von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ aber nur isolierte $[\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^{2-}$ -Einheiten. Die noch recht ausgeprägte Tendenz der Natriumkationen Ammoniakmoleküle zu koordinieren verhindert also die Ausbildung höherdimensionaler Strukturen. Kaliumkationen sollten zwar eine steigende Tendenz für eine Koordination an den Heptaarsenidanionen zeigen, allerdings bilden sich bei Verwendung von 18-Krone-6 auch verstärkt nicht koordinierende $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe, wie es in der Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$ der Fall ist. Hier bilden sich ${}^1_\infty[\text{K}_3(\text{NH}_3)_4(\text{As}_7)_2]^{3-}$ -Ketten. In der Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$ ebenso wie in der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$ koordinieren zwar alle Kationen direkt an einem Heptaarsenidanion, aber durch die Kronenetherkoordination sind sie von weiteren Anionen abgeschirmt, so dass sich molekulare Komplexe $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7$ oder $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7$ bilden.

$\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$	Cs_3As_7 3D-Netzwerk	
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{As}_7$	isolierte As_7^{3-}	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$
$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	${}^1_\infty[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_5\text{As}_7]^-$ -Ketten	$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$
$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$	isolierte $[\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^{2-}$ -Komplexe	$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]^+$
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$	molekulare $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7$ -Komplexe	
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	${}^1_\infty[\text{K}_5(18\text{-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_4(\text{As}_7)_2]^-$ -Ketten	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$	${}^1_\infty[\text{K}_2(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2]^{4-}$ -Ketten	$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$	molekulare $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7$ -Komplexe	
$\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	${}^1_\infty[\text{CsAs}_7]^{2-}$ -Ketten	$[\text{PPh}]^+$

Tabelle 17: Alkalimetall-Heptaarsenid-Substrukturen.

Solche Unterschiede in der Dimensionalität der Alkalimetall-Heptapniktid-Substruktur finden sich auch in den Strukturen der Undeca- oder Heptaphosphide. So finden sich isolierte Anionen in den Kristallstrukturen von $[\text{NEtMe}_3]_3\text{P}_{11}$ [41] und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ [103], Ketten in $[\text{NEtMe}_3]_2\text{CsP}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ [113], Schichten in $[\text{NMe}_4]\text{Cs}_2\text{P}_{11}$ [114] und $[\text{NEtMe}_3]\text{Cs}_2\text{P}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ [115] sowie dreidimensionale Netzwerke in $\text{Cs}_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ [116] und $\text{Cs}_3\text{P}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ [117].

3.2.3 Heptaantimonide Sb_7^{3-}

3.2.3.1 Einführung

Die Sb_7^{3-} Anionen gehören wie die P_7^{3-} und As_7^{3-} Anionen in die Gruppe der nortricyclanalog aufgebauten Polypniktide. Zur Beschreibung verwendet man daher zweckmäßiger Weise dieselbe Terminologie.

Allerdings sind weit weniger Verbindungen mit Sb_7^{3-} -Anionen bekannt als es für Arsen oder gar Phosphor der Fall ist. An Festkörperphasen sind lediglich Rb_3Sb_7 [77] und Cs_3Sb_7 [118] röntgenographisch charakterisiert. Dazu kommen noch die Verbindungen $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7$ [119] und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 2\text{en}$ [54], die aus den Elementen bzw. aus Alkalimetall-Antimon Legierungen dargestellt wurden. Andererseits lassen sich Sb_7^{3-} -haltige Verbindungen auch mit Organoantimon-Vorläuferverbindungen darstellen. Beispiele dafür sind $\text{Li}_3\text{Sb}_7 \cdot 6\text{HNMe}_2$, $\text{Li}_3\text{Sb}_7 \cdot 3\text{TMED} \cdot \text{tol}$ [120] (aus $[\text{Sb}(\text{PCy})_3]_2\text{Li}_6 \cdot 6\text{HNMe}_2$) und $\text{Na}_3\text{Sb}_7 \cdot 3\text{PMDETA}$ [121] (aus SbPhH_2).

3.2.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$

3.2.3.2.1 Darstellung

Methode 1: In einem Schlenkrohr wurden 0.106 g (0.109 mmol) K_3Sb_7 und 0.087 g (0.329 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf diese Mischung wurden anschließend etwa 20 ml Ammoniak kondensiert.

Methode 2: In ein weiteres Schlenkrohr wurde neben den obigen Edukten (K_3Sb_7 : 0.266 g, 0.274 mmol; 18-Krone-6: 0.217 g, 0.822 mmol) zusätzlich 0.030 g (0.098 mmol) AsPh_3 eingewogen. Auf diese Mischung wurden anschließend etwa 20 ml Ammoniak kondensiert.

In den gelb-orangen Lösungen lagen bereits nach einer Woche Lagerung bei -40°C dunkelrote, unregelmäßig geformte Kristalle vor. An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 18 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{K}_3\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Sb}_7$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1830.62
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$

$a/\text{\AA}$	24.926(2)
$b/\text{\AA}$	17.561(1)
$c/\text{\AA}$	14.891(1)
$\beta/^\circ$	90.72(1)
$V/\text{\AA}^3$	6517.7(8)
Z	4
Detektorabstand/mm	60
ϕ -Bereich/ $^\circ$	0-243.6
ϕ -Inkrement/ $^\circ$	0.7
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.866
μ/mm^{-1}	3.107
F(000)	3544
Kristallgröße/ mm^3	0.30-0.10-0.10
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	unregelmäßig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.41-25.89
h, k, l	-30/30, -21/21, -18/18
Gemessene Reflexe	61794
Unabhängige Reflexe	12591
R_{int}	0.0552
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.4
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.317/0.733
Daten/Restraints/Parameter	12591/0/697
S	0.844
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0355/0.0210
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0405/0.0388
$\rho_{max}, \rho_{min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.582, -0.599

Tabelle 18: Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop verfeinert.

3.2.3.2.3 Strukturbeschreibung

Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage 4e der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Als anionische Baueinheit liegt das Heptaantimonid- Sb_7^{3-} -Anion vor. Dieses ist analog den besser bekannten Heptaphosphid- P_7^{3-} - und Heptaarsenid- As_7^{3-} -Anionen aufgebaut. Als Durchschnittswerte der drei unterschiedlichen Bindungsarten ergeben sich für das Sb_7^{3-} Anion die Werte 2.790 Å für C_m , 2.753 Å für B_m und 2.886 Å für A_m . Die Durchschnittswerte der Winkel betragen 101.6° für δ_m , 98.9° für γ_m und 105.1° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von 3.8684(7) Å ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.34 ergibt. Alle einzelnen Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift von Abbildung 25 aufgeführt. Innerhalb der einzelnen Gruppen fallen dabei keine nennenswerten Unterschiede auf.

Das gesamte Anion ist von insgesamt drei Kaliumkationen umgeben, wobei jedes η^2 -artig von zweibindigen, formal negativ geladenen Antimon Atomen des Sb_7^{3-} -Käfiganions koordiniert wird (siehe Abbildung 25). Für die einzelnen Kaliumkationen K(1), K(2) und K(3) sind dies im einzelnen Sb(2) und Sb(4) mit einem Abstand von 3.8828(8) Å und 3.7716(8) Å, Sb(3) und Sb(4) mit Abständen von 3.9542(8) Å und 3.7795(8) Å und Sb(2) und Sb(3) mit 3.9542(8) Å und 3.7044(7) Å. Der nächst größere Abstand wird für K(2)-Sb(7) beobachtet. Dieser ist aber mit 4.1714(9) Å schon deutlich größer. Damit ergibt sich auch für jedes der drei zweibindigen Antimon Atome eine Koordinationszahl durch Kalium von zwei.

Gleichzeitig werden die Kaliumkationen aber auch von je sechs Sauerstoffatomen eines Moleküls 18-Krone-6 komplexiert. Die O-K Abstände reichen dabei von 2.865(2) Å bis 3.098 Å. Damit ergibt sich für jedes Kaliumkation eine Koordinationszahl von 8. Weiterhin ist jedes Kaliumkation aus der Kronenetherebene in Richtung des Anions ausgelenkt, wobei diese Auslenkung 1.084 Å, 1.103 Å und 1.100 Å für K(1), K(2) und K(3) betragen. Es ergeben sich also neutrale $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7$ Komplexe, die miteinander durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind.

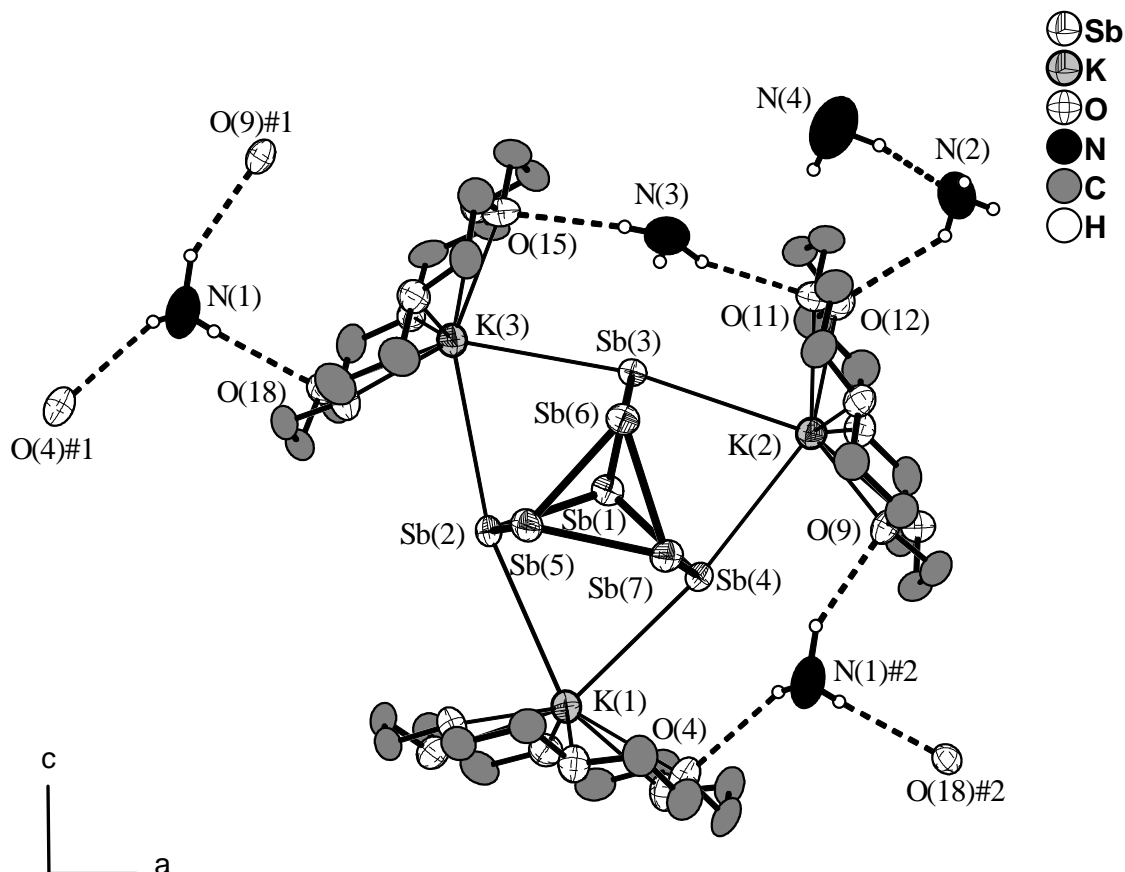


Abbildung 25: Projektion eines $[K(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7$ -Komplexes mit Wasserstoffbrückenbindungen auf die ac -Ebene. Die Verknüpfung zu Strängen wird über die N(1)-Ammoniakmoleküle angedeutet. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Sb(1)-Sb(4) 2.7844(4), Sb(1)-Sb(3) 2.7897(3), Sb(1)-Sb(2), 2.7951(4), Sb(2)-Sb(5) 2.7527(3), Sb(3)-Sb(6) 2.7588(4), Sb(4)-Sb(7) 2.7474(4), Sb(5)-Sb(6) 2.8820(4), Sb(5)-Sb(7) 2.8838(4), Sb(6)-Sb(7) 2.8924(4); Sb(4)-Sb(1)-Sb(3) 101.95(1), Sb(4)-Sb(1)-Sb(2) 101.84(1), Sb(3)-Sb(1)-Sb(2) 101.10(1), Sb(5)-Sb(2)-Sb(1) 99.152(9), Sb(6)-Sb(3)-Sb(1) 99.20(1), Sb(7)-Sb(4)-Sb(1) 98.427(9), Sb(2)-Sb(5)-Sb(6) 105.16(1), Sb(2)-Sb(5)-Sb(7) 104.401(9), Sb(3)-Sb(6)-Sb(5) 104.93(1), Sb(3)-Sb(6)-Sb(7) 104.352(9), Sb(4)-Sb(7)-Sb(5) 106.119(9), Sb(4)-Sb(7)-Sb(6) 105.93(1), Sb(6)-Sb(5)-Sb(7) 60.22(1), Sb(5)-Sb(6)-Sb(7) 59.922(9), Sb(5)-Sb(7)-Sb(6) 59.86(1)

Symmetrieoperationen: #1 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; #2 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$

Alle vier Ammoniakmoleküle der Verbindung sind an $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ oder $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Diese sind in Tabelle 19 zusammengestellt und verknüpfen die $[K(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7$ Komplexe zu Strängen (siehe Abbildung 26).

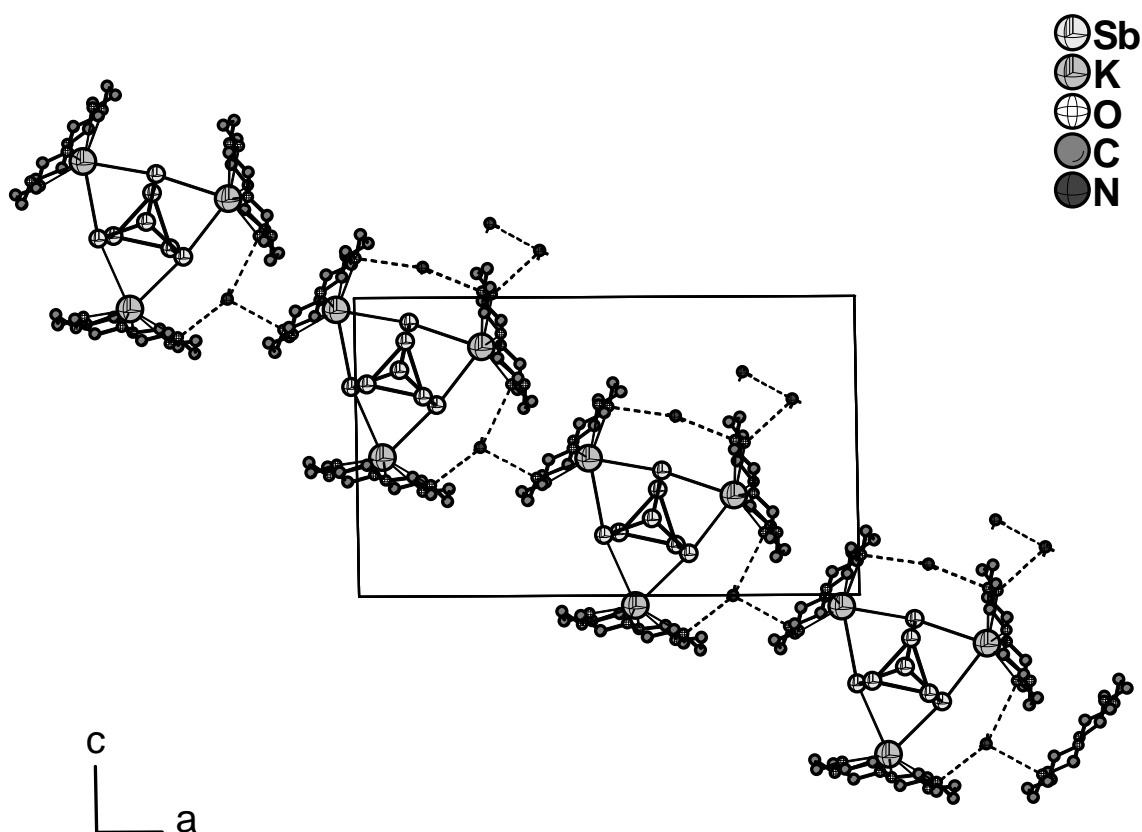


Abbildung 26: Darstellung eines durch Wasserstoffbrückenbindungen entstandenen Strangs als Projektion auf die *ac*-Ebene. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Die Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien zwischen Donor und Akzeptor eingezeichnet.

Die in Tabelle 19 zusammengestellten Wasserstoffbrücken wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.80(5)	2.44(5)	3.218(4)	163(4)	N(1)-H(1AN) \cdots O(18)	10
1.2(1)	2.5(1)	3.525(5)	153(8)	N(1)-H(1CN) \cdots O(9)#1	8
0.77(5)	2.72(5)	3.434(5)	155(5)	N(1)-H(1BN) \cdots O(4)#1	0
0.88(7)	2.57(7)	3.286(5)	138(5)	N(2)-H(2CN) \cdots O(12)	6
0.97(8)	2.40(8)	3.322(5)	157(6)	N(3)-H(3AN) \cdots O(11)	12
0.93(6)	2.64(6)	3.565(6)	174(5)	N(3)-H(3CN) \cdots O(15)	3
1.17(8)	2.23(8)	3.385(6)	170(6)	N(4)-H(4CN) \cdots N(2)	19

Tabelle 19: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrioperation: #1 #1 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$

3.2.3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$

3.2.3.3.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.015 g (0.016 mmol) Rb_5Sb_4 und 0.031 g (0.082 mmol) 2,2,2-crypt vorgelegt. Auf diese Mischung wurden anschließend etwa 20 ml Ammoniak kondensiert.

In den gelb-orangen Lösungen lagen nach einem Monat Lagerung bei -40°C schwarze, plättchenförmige Kristalle vor. An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 20 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Verfeinerung.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{123}\text{N}_{11}\text{O}_{18}\text{Rb}_3\text{Sb}_7^2$
Formelmasse/ g mol^{-1}	2323.25 ¹
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	20.922(2)
$b/\text{\AA}$	14.180(1)
$c/\text{\AA}$	29.296(3)
$\beta/^\circ$	91.21(1)
$V/\text{\AA}^3$	8689(1)
Z	4
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-193.8
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.6
Belichtungszeit/min	12
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.771
μ/mm^{-1}	3.873
F(000)	4520
Kristallgröße/ mm^3	0.16·0.12·0.10
Kristallfarbe	schwarz
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	1.86-25.97
h, k, l	-25/25, -17/17, -33/35
Gemessene Reflexe	63173
Unabhängige Reflexe	16764
R_{int}	0.1110
Vollständigkeit gegenüber $\theta/^\circ$	98.5
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.262/0.679
Daten/Restraints/Parameter	16764/12/928
S	0.888
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0849/0.0512
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1258/0.1157
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.271, -1.738

Tabelle 20: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

² Summenformel und Formelmasse in „idealisierter“ Form.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kryptanden wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome von drei Ammoniakmolekülen wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop mit Abstandrestraints (SADI) verfeinert. Für zwei weitere Ammoniakmoleküle konnten keine Wasserstoffatome lokalisiert werden, weshalb die röntgenographisch ermittelte Summenformel und die zugehörige Formelmasse $C_{54}H_{117}N_{11}O_{18}Rb_3Sb_7$ und $2323.25 \text{ g mol}^{-1}$ lauten.

3.2.3.3.3 Strukturbeschreibung

Alle Atome der Verbindung liegen auf der allgemeinen Lage $4e$ der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Neben einem Sb_7^{3-} Anion besteht die asymmetrische Einheit aus drei Rubidiumkationen, die von je einem Molekül 2,2,2-crypt umschlossen werden, und aus fünf Molekülen Kristallammoniak.

Die charakteristischen Werte für das Heptaantimonidanion betragen im einzelnen 2.7902 Å für C_m , 2.748 Å für B_m , 2.897 Å für A_m , 101.6° für δ_m , 99.0° für γ_m und 105.1° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.8655(9) \text{ Å}$ ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.33 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 27 aufgeführt. Die Sb_7^{3-} -Anionen dieser Verbindung bleiben isoliert, da die Rubidiumkationen vollständig von 2,2,2-crypt Molekülen chelatisiert werden und somit keine Rb–Sb Kontakte, die zu ausgedehnten Strukturen führen könnten, ausgebildet werden (siehe Abbildung 27). Die Rb–O Abstände bewegen sich dabei im Bereich von $2.841(6) \text{ Å}$ bis $2.944(6) \text{ Å}$, während die Rb–N Abstände zwischen $2.995(8) \text{ Å}$ und $3.076(7) \text{ Å}$ liegen. Die Rubidiumkationen sind damit relativ zentral innerhalb der Kryptanden lokalisiert.

Von den fünf Molekülen Kristallammoniak bilden lediglich drei Wasserstoffbrückenbindungen zu je einem benachbarten Kryptanden aus. Diese lokalen Wechselwirkungen sind in Tabelle 21 aufgeführt.

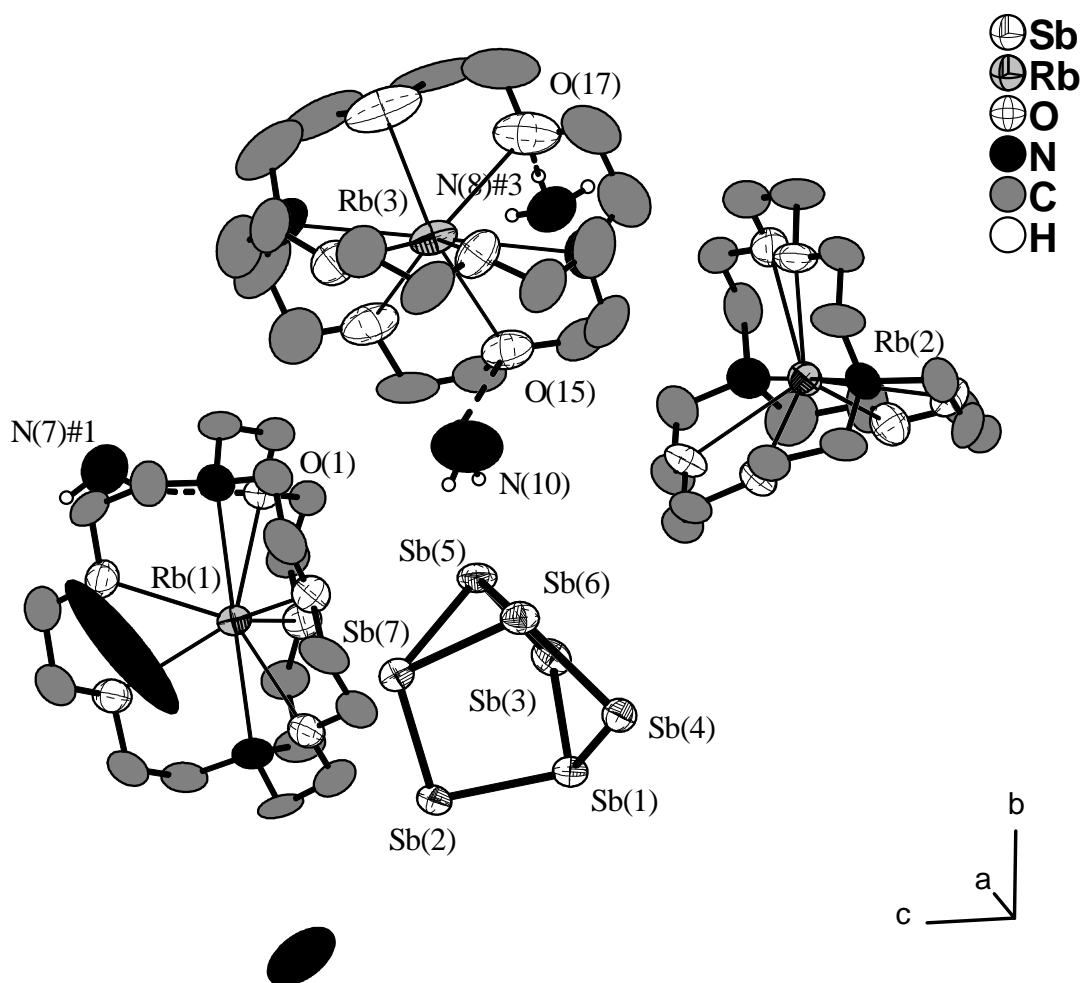


Abbildung 27: Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. 2,2,2-crypt-Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber mit eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Sb(1)-Sb(3) 2.7824(8), Sb(1)-Sb(2) 2.7881(8), Sb(1)-Sb(4) 2.8052(8), Sb(2)-Sb(7) 2.7480(8), Sb(3)-Sb(5) 2.7513(9), Sb(4)-Sb(6) 2.7435(8), Sb(5)-Sb(7) 2.8972(8), Sb(5)-Sb(6) 2.9032(8), Sb(6)-Sb(7) 2.8892(8); Sb(3)-Sb(1)-Sb(2) 99.43(2), Sb(3)-Sb(1)-Sb(4) 103.18(2), Sb(2)-Sb(1)-Sb(4) 102.20(3), Sb(7)-Sb(2)-Sb(1) 99.37(2), Sb(5)-Sb(3)-Sb(1) 98.75(2), Sb(6)-Sb(4)-Sb(1) 98.84(2), Sb(3)-Sb(5)-Sb(7) 104.62(2), Sb(3)-Sb(5)-Sb(6) 106.19(2), Sb(4)-Sb(6)-Sb(7) 105.52(2), Sb(4)-Sb(6)-Sb(5) 104.94(2), Sb(2)-Sb(7)-Sb(6) 105.39(2), Sb(2)-Sb(7)-Sb(5) 103.85(2), Sb(7)-Sb(5)-Sb(6) 59.75(2), Sb(7)-Sb(6)-Sb(5) 60.02(2), Sb(6)-Sb(7)-Sb(5) 60.23(2)

Symmetrieoperationen: #3 $x, y+1, z$

Die in Tabelle 21 zusammengestellten Wasserstoffbrücken wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden.

$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D-H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.89(7)	2.46(8)	3.26(1)	151(9)	N(7)#1-H(7E)...O(1)	10
1.0(1)	2.4(1)	3.37(1)	156(19)	N(8)#3-H(8D)...O(17)	12
0.89(9)	2.6(1)	3.38(2)	147(13)	N(10)-H(10C)...O(15)	4

Tabelle 21: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ Als-vdW Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #1 $-x, -y+1, -z+1$; #3 $x, y+1, z$

Abbildung 28 bietet eine Übersicht über die Struktur von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

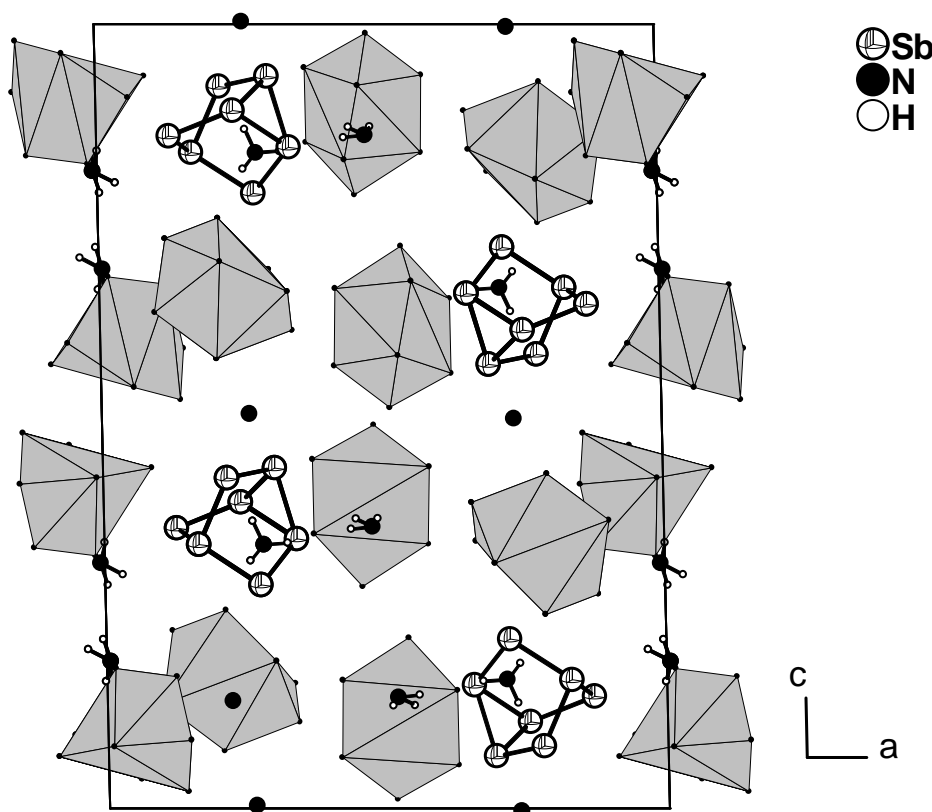


Abbildung 28: Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ in Projektion auf die ac -Ebene. Die eingezeichneten Polyeder stellen die $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe dar, wobei alle Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Kryptanden nicht eingezeichnet sind.

3.2.3.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$

3.2.3.4.1 Darstellung

Auf eine Mischung von 0.355 g (0.385 mmol) Na_3Sb_7 und 0.290 g (0.770 mmol) 2,2,2-crypt wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und das Schlenkrohr anschließend bei -40°C gelagert, woraufhin sich an der Glaswand ein himmelblauer Belag abschied. Daneben bildeten sich in der gelben Lösung schwarze, würfelförmige Kristalle.

Nach zwei Monaten Lagerung wurde an einem geeignet erscheinenden Kristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.3.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 22 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Verfeinerung.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{N}_7\text{Na}_3\text{O}_{12}\text{Sb}_7^3$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1725.30 ¹
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
$a/\text{\AA}$	21.511(1)
$b/\text{\AA}$	23.385(2)
$c/\text{\AA}$	11.8385(7)
$V/\text{\AA}^3$	5955.2(7)
Z	4
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-184
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.8
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.914
μ/mm^{-1}	3.202
F(000)	3292
Kristallgröße/ mm^3	0.24·0.24·0.24
Kristallfarbe	schwarz
Kristallform	würfelförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.57- 28.05
h, k, l	-28/27, -21/21, -13/15
Gemessene Reflexe	51392
Unabhängige Reflexe	7340
R_{int}	0.0318
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.3
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.4939/ 0.6439
Daten/Restraints/Parameter	7340/0/347
S	0.962
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0305/0.0552
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0566/0.0388
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.774, -0.446

Tabelle 22: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.

³ Summenformel und Formelmasse in „idealisierter“ Form.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe *Pnma* gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-RED/X-SHAPE durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kryptanden wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der drei Ammoniakmoleküle konnten wegen einer Fehlordnung nicht lokalisiert werden, weshalb die röntgenographisch ermittelte Summenformel und die zugehörige Formelmasse $C_{36}H_{72}N_7Na_3O_{12}Sb_7$ und $1716.30 \text{ g mol}^{-1}$ lauten.

3.2.3.4.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $[Na(2,2,2\text{-crypt})]_2NaSb_7 \cdot 3NH_3$ setzt sich aus Heptaantimonidanionen, mit 2,2,2-crypt chelatisierten Natriumkationen und fehlgeordneten $[Na(NH_3)_3]^+$ Komplexfragmenten zusammen. Dabei liegt das Sb_7^{3-} -Anion sowie der $[Na(NH_3)_3]^+$ Komplex dergestalt auf einer Spiegelebene, dass die Atome Sb(1), Sb(4), Sb(7) sowie Na(2a)/Na(2b), N(3a)/N(3b), N(4a)/N(4b) und N(5a)/N(5b) auf der speziellen Lage 4c der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* zu liegen kommen, alle anderen Atome liegen auf der allgemeinen Lage 8d. Das Sb_7^{3-} -Käfiganion besitzt damit kristallographische C_s Symmetrie.

Die charakteristischen Werte für das Heptaantimonidanion betragen im einzelnen 2.801 \AA für C_m , 2.752 \AA für B_m , 2.899 \AA für A_m , 101.8° für δ_m , 98.5° für γ_m und 105.3° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.8786(5) \text{ \AA}$ ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.34 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 29 aufgeführt.

Natriumkation Na(1) wird von einem Molekül 2,2,2-crypt koordiniert, wobei die Na–O Abstände von $2.479(2) \text{ \AA}$ bis $2.557(2) \text{ \AA}$ reichen und die Na–N Abstände $2.765(9) \text{ \AA}$ und $2.820(9) \text{ \AA}$ betragen. Das Natriumkation befindet sich damit fast genau im Zentrum des Kryptanden. Das zweite Natriumkation (Na(2)) ist dagegen über zwei Positionen fehlgeordnet (Na(2a) und Na(2b)). Es wird von drei Ammoniakmolekülen, die ebenfalls fehlgeordnet sind (N(3a)/N(3b), N(4a)/N(4b), N(5a)/N(5b)) im Abstand von $2.38(2) \text{ \AA}$ bis $3.71(5) \text{ \AA}$ koordiniert. Die für die Natriumkationen und Ammoniakmoleküle gemeinsam verfeinerten Besetzungsfaktoren der a und b Positionen betragen $0.62(2)$ und $0.38(2)$. Dieses $[Na(NH_3)_3]^+$ -Komplexfragment koordiniert η^2 -artig an den beiden symmetrieäquivalenten zweibindigen Antimonatome (Sb(2)) eines Heptaantimonidanions. Die Na–Sb Abstände betragen dabei $3.192(3) \text{ \AA}$ und $3.308(3) \text{ \AA}$ für Na(2b) bzw. Na(2a). Somit liegen in dieser Verbindung anionische $[(Na(NH_3)_3Sb_7)]^{2-}$ -Komplexe neben kationischen $[Na(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexen vor (siehe Abbildung 29).

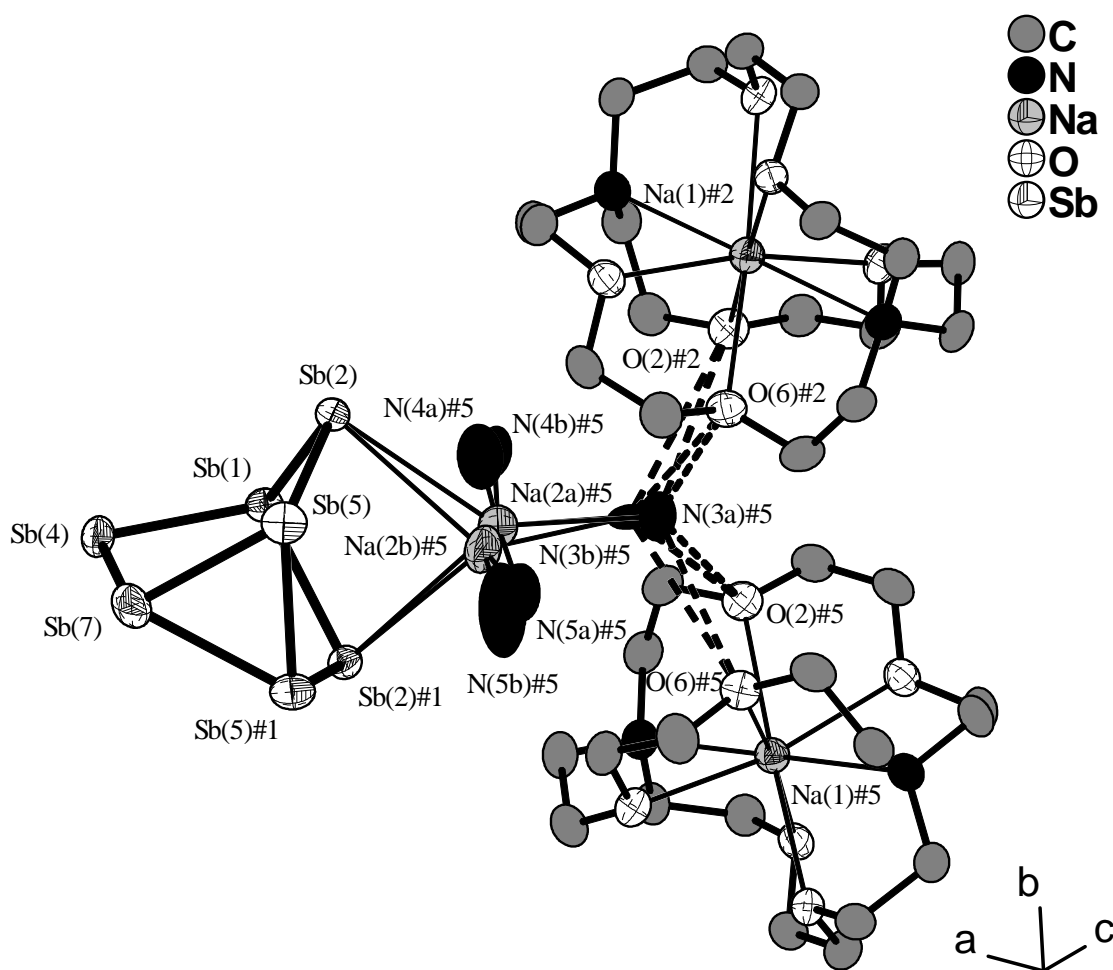


Abbildung 29: Koordination des Sb_7^{3-} -Anions in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ mit fehlgeordneter $[\text{Na}(\text{NH}_3)]^+$ -Einheit und möglichen Wasserstoffbrückenbindungen. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an den Kryptanden nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Sb(1)-Sb(4) 2.7836(4), Sb(1)-Sb(2)#1 2.8175(3), Sb(1)-Sb(2) 2.8175(3), Sb(2)-Sb(5) 2.7567(3), Sb(2)#1-Sb(5)#1 2.7567(3), Sb(4)-Sb(7) 2.7425(5), Sb(5)-Sb(7) 2.8864(3), Sb(5)-Sb(5)#1 2.9227(4), Sb(7)-Sb(5)#1 2.8864(3); Sb(4)-Sb(1)-Sb(2)#1 102.984(9), Sb(4)-Sb(1)-Sb(2) 102.984(9), Sb(2)#1-Sb(1)-Sb(2) 99.35(1), Sb(5)-Sb(2)-Sb(1) 98.412(8), Sb(7)-Sb(4)-Sb(1) 98.80(1), Sb(5)#1-Sb(2)#1-Sb(1) 98.412(8), Sb(2)-Sb(5)-Sb(7) 106.05(1), Sb(2)-Sb(5)-Sb(5)#1 104.424(5), Sb(4)-Sb(7)-Sb(5)#1 105.52(1), Sb(4)-Sb(7)-Sb(5) 105.52(1), Sb(2)#1-Sb(5)#1-Sb(7) 106.05(1), Sb(2)#1-Sb(5)#1-Sb(5) 104.424(5), Sb(7)-Sb(5)-Sb(5)#1 59.583(5), Sb(5)#1-Sb(7)-Sb(5) 60.83(1), Sb(7)-Sb(5)#1-Sb(5) 59.583(5)

Symmetrieoperationen: #1 $x, -y+1/2, z$; #2 $x-1/2, y, -z+3/2$; #5 $x-1/2, -y+1/2, -z+3/2$

Da die Wasserstoffatome der drei Ammoniakmoleküle der Verbindung nicht lokalisiert werden konnten sind Aussagen über das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen nur eingeschränkt möglich. Da sich aber N–O Abstände im Bereich von 3.049(8) Å bis 3.42(2) Å zwischen den Ammoniakmolekülen N(3) und den Sauerstoffatomen O(2) und O(6) zweier benachbarter Kryptanden finden ist das Vorliegen von Wasserstoffbrücken sehr wahrscheinlich.

Abbildung 30 zeigt eine Darstellung der Struktur von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ als Projektion auf die ab -Ebene.

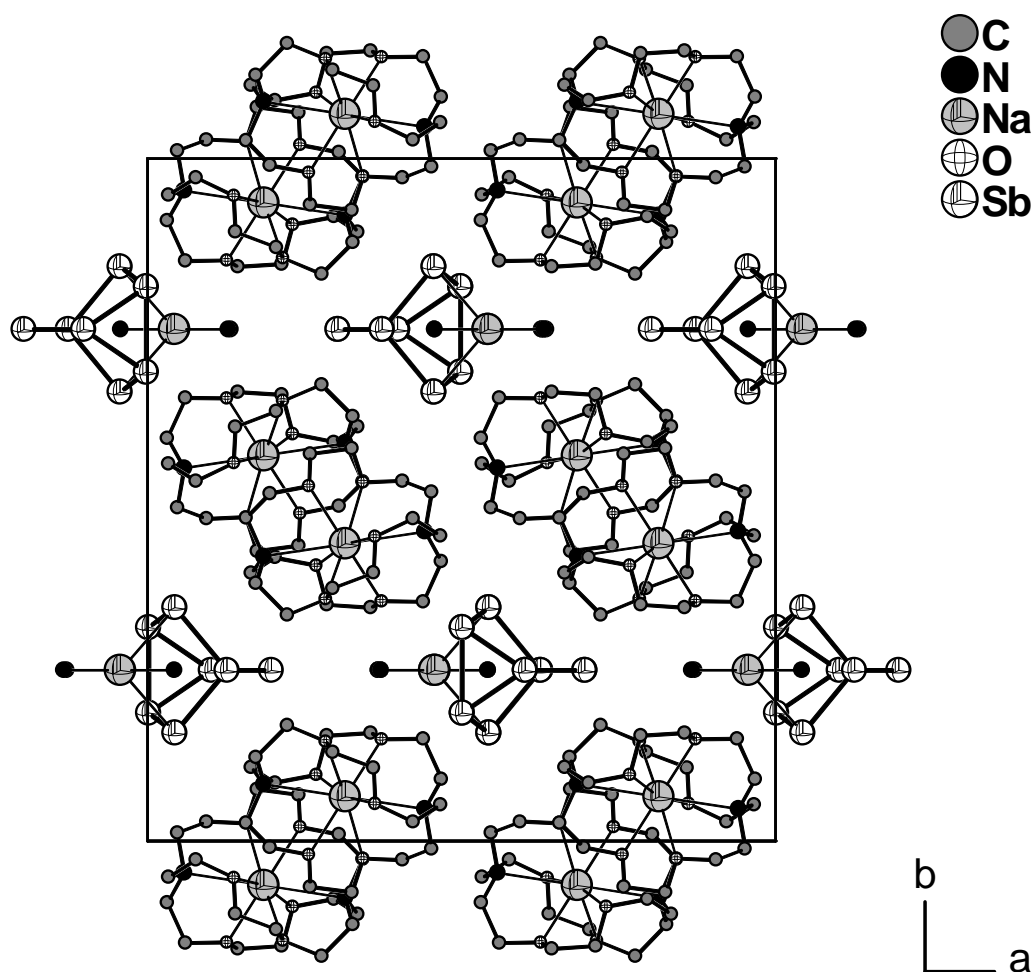


Abbildung 30: Strukturausschnitt von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ (ohne Wasserstoffatome) als Projektion auf die ab -Ebene. Zur besseren Übersicht sind nur die a-Positionen der fehlgeordneten $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten eingezeichnet.

3.2.3.5 Diskussion und Zusammenfassung

3.2.3.5.1 Abmessungen der Sb_7^{3-} -Anionen

In Tabelle 23 sind die Kenndaten aller in dieser Arbeit beschriebenen Sb_7^{3-} Anionen sowie einiger Heptastibanortricyclananionen aus der Literatur zusammengestellt.

	A_m	B_m	C_m	δ_m	γ_m	β_m	H	Q
$[\text{K}(18\text{-Krone-}6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$	2.886	2.753	2.790	101.6	98.9	105.1	3.8684(4)	1.34
$[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$	2.897	2.748	2.7902	101.6	99.0	105.1	3.8655(9)	1.33
$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$	2.899	2.752	2.801	101.8	98.5	105.3	3.8786(5)	1.34
Durchschnitt	2.89	2.75	2.79	101.7	98.8	105.2	3.871	1.34
Durchschnitt As_7^{3-} Ammoniakate in dieser Arbeit	2.52	2.36	2.42	101.3	99.4	105.0	3.337	1.32
Cs_3Sb_7 [118]	2.887	2.754	2.783	102.0	98.5	105.2	3.842- 3.890	1.33- 1.34
Rb_3Sb_7 [77]	2.835- 2.919	2.719- 2.815	2.740- 2.817	100.1- 108.2	95.5- 100.0	103.3- 106.6	3.797- 3.855	1.31- 1.35

Tabelle 23: Kenndaten der Sb_7^{3-} -Anionen in verschiedenen Verbindungen.

Die Zusammenstellung zeigt, dass sich die Sb_7^{3-} -Anionen aller hier neu beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich sind. Zudem zeigen sich auch keine signifikanten Unterschiede zu den beiden Festkörperphasen. Auch zeigen die Sb_7^{3-} -Anionen, abgesehen von den größeren Bindungslängen, eine sehr gute Übereinstimmung mit den As_7^{3-} -Anionen. Für alle weitergehenden Interpretationen ist allerdings die Datenlage noch nicht ausreichend.

3.2.3.5.2 Kationen-Anionen-Substruktur

Auch im Bereich der Kationen-Anionen-Substruktur zeigen die hier vorgestellten Heptaantimonidverbindungen eine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Heptaphosphiden und -arseniden.

$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ zeigt das Motiv der molekularen $[\text{A}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Pn}_7$ -Komplexe wie sie auch in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$ oder $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$ zu finden sind. Ausschlaggebend ist wieder die Tendenz des Kations zur direkten Koordination am Anion in Verbindung mit der Abschirmung des Kations durch den Kronenetherliganden. Auch $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ mit seinen isolierten $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Sb}_7]^{2-}$ -Einheiten besitzt mit $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ mit isolierten $[\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^{2-}$ -Anionen ein nahezu identisches Pandon. $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ mit seinen isolierten Sb_7^{3-} -Anionen schließt sich an die Verbindungen $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7$ und $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 2\text{en}$ nahtlos an.

3.2.4 Heptapniktide mit As/Sb Mischbesetzung

3.2.4.1 Einführung

Prinzipiell sind für entsprechend mischbesetzte Systeme zwei verschiedene Erscheinungsformen denkbar. Zu einen können die einzelnen Positionen der Pn_7^{3-} Anionen mischbesetzt sein, d.h. es liegen $[\text{As}_x\text{Sb}_{7-x}]^{3-}$ Anionen vor. Zu anderen können aber auch As_7^{3-} und Sb_7^{3-} Anionen in nicht geordneter Weise nebeneinander vorliegen. In den beiden bereits bekannten Verbindungen dieser Art $\text{K}_3\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{4.5}$ und $\text{K}_3\text{As}_{6.6}\text{Sb}_{0.4}$ mit jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Anionen liegen dabei gemischte Anionen der Zusammensetzung $\text{As}_3\text{Sb}_4/\text{As}_2\text{Sb}_5$ und $\text{As}_6\text{Sb}/\text{As}_7$ vor [45].

3.2.4.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$

3.2.4.2.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.132 g (0.135 mmol) Cs_4As_6 , 0.046 g (0.067 mmol) K_5Sb_4 und 0.071 g (0.269 mmol) 18-Krone-6 vermischt und auf die Edukte anschließend etwa 30 ml Ammoniak kondensiert. In der grünlichen Lösung waren nach einigen Wochen Lagerung bei -40°C rote, nadelförmige Kristalle gewachsen.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.2.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 24 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{As}_{5.70}\text{Cs}_3\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Sb}_{1.30}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1879.42
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10.423(1)
$b/\text{\AA}$	14.893(2)
$c/\text{\AA}$	22.053(3)
$\alpha/^\circ$	85.60(2)
$\beta/^\circ$	89.12(1)
$\gamma/^\circ$	80.40(1)
$V/\text{\AA}^3$	3365.4(7)
Z	2
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-252.8
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.8
Belichtungszeit/min	5
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.855

μ/mm^{-1}	4.966
F(000)	1823
Kristallgröße/ mm^3	0.16·0.08·0.04
Kristallfarbe	rot
Kristallform	nadelförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	1.85- 25.84
h, k, l	-12/12, -18/18, -26/26
Gemessene Reflexe	33224
Unabhängige Reflexe	12069
R_{int}	0.0552
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	92.8
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.485/0.822
Daten/Restraints/Parameter	12069/7/721
S	0.826
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0625/0.0359
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0788/0.0742
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.335, -1.163

Tabelle 24: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop mit Restraints verfeinert.

Für die As/Sb Mischbesetzung wurde die Besetzung jeder Position (unter der Bedingung, dass die Gesamtbesetzung eines Atompaars auf jeder Position 1 beträgt) verfeinert (SUMP) und die Orts- und Auslenkungsparameter der einzelnen As/Sb-Paare aneinander gekoppelt (EADP, EXYZ).

3.2.4.2.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$ ist aus Heptapniktidanionen mit As/Sb Mischbesetzung bzw. im entsprechenden Verhältnis statistisch verteilt vorliegenden As_7^{3-} - und Sb_7^{3-} -Anionen, durch 18-Krone-6 chelatisierte, Cäsiumkationen und aus Kristallammoniakmolekülen aufgebaut. Alle Atome liegen dabei auf der allgemeinen Lage 2i der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$.

Die charakteristischen Werte für das Anion betragen im einzelnen 2.538 Å für C_m , 2.420 Å für B_m , 2.599 Å für A_m , 100.3° für δ_m , 99.6° für γ_m und 105.5° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von 3.477(1) Å ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.34 ergibt. Die Werte für C_m , B_m , A_m und H sind damit alle etwas größer als in einem reinen As_7^{3-} -Anion. Die

Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 31 aufgeführt. Tabelle 25 gibt einen Überblick über die Besetzung der einzelnen Positionen im Anion. Im Folgenden werden die einzelnen Positionen der Einfachheit halber als As(1)-As(7) bezeichnet.

Das Anion wird an allen drei trapezoiden Seitenflächen η^4 -artig von einem Cäsiumkation koordiniert (siehe Abbildung 31). Cs(1) koordiniert dabei an den Atomen As(3) (3.7804(9) Å), As(6) (3.789(1) Å), As(5) (3.8687(9) Å) und As(4) (3.9097(9) Å), Cs(2) an As(3) (3.748(1) Å), As(6) (3.8435(8) Å), As(2) (3.8635(9) Å) und As(7) (3.894(1) Å) und Cs(3) an As(4) (3.7321(9) Å), As(2) (3.812(1) Å), As(5) (3.9370(9) Å) und As(7) (3.9912(9) Å). Weiterhin werden alle drei Cäsiumkationen in der üblichen exzentrischen Weise von je einem Molekül 18-Krone-6 koordiniert, wobei die Cs–O Abstände und die Auslenkung für Cs(1), Cs(2) und Cs(3) 3.133(4) Å bis 3.445(5) Å und 1.646(2) Å, 3.076(4) Å bis 3.365(5) Å und 1.611(2) Å und 3.075(5) Å bis 3.410(6) Å und 1.532(3) Å betragen. Damit ergibt sich als sekundäre Baueinheit ein neutraler [Cs(18-Krone-6)]₃Pn₇-Komplex.

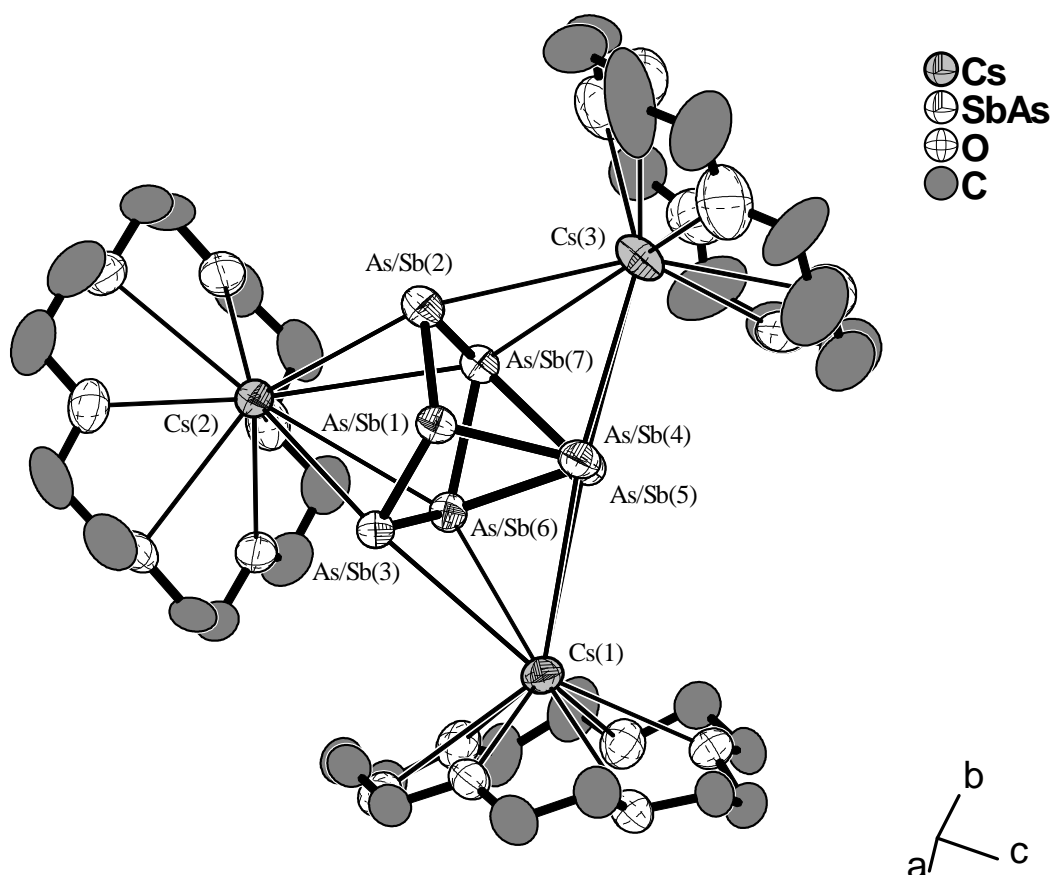


Abbildung 31: Darstellung eines $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Pn}_7^-$ -Komplexes aus $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(3) 2.5271(9), As(1)-As(4) 2.5393(9), As(1)-As(2) 2.5478(9), As(2)-As(7) 2.444(1), As(3)-As(6) 2.398(1), As(4)-As(5) 2.420(1), As(5)-As(6) 2.5743(9), As(5)-As(7) 2.6318(9), As(6)-As(7) 2.5897(9); As(3)-As(1)-As(4) 99.05(3), As(3)-As(1)-As(2) 100.36(3), As(4)-As(1)-As(2) 101.40(3), As(7)-As(2)-As(1) 98.74(3), As(6)-As(3)-As(1) 100.23(3), As(5)-As(4)-As(1) 99.71(3), As(4)-As(5)-As(6) 105.31(3), As(4)-As(5)-As(7) 105.43(3), As(3)-As(6)-As(5) 105.50(4), As(3)-As(6)-As(7) 105.42(3), As(2)-As(7)-As(6) 105.93(3), As(2)-As(7)-As(5) 105.70(3), As(6)-As(5)-As(7) 59.65(2), As(5)-As(6)-As(7) 61.28(3), As(6)-As(7)-As(5) 59.07(3)

Position	Anteil As/%	Anteil Sb/%
As/Sb(1)	0.452(3)	0.548(3)
As/Sb(2)	0.891(3)	0.109(3)
As/Sb(3)	0.954(3)	0.046(3)
As/Sb(4)	0.941(3)	0.059(3)
As/Sb(5)	0.806(3)	0.194(3)
As/Sb(6)	0.898(3)	0.102(3)
As/Sb(7)	0.754(3)	0.246(3)

Tabelle 25: Besetzungsanteile von As und Sb auf den einzelnen Positionen des Pn_7^{3-} Anions in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$.

Von den sechs Ammoniakmolekülen beteiligen sich außer N(6) alle an N-H \cdots N oder N-H \cdots O Wasserstoffbrücken. Durch sie entstehen Schichten von miteinander verbundenen $[\text{Cs}(18\text{-$

Krone-6)]₃Pn₇-Komplexen, die parallel zur *ab*-Ebene liegen. Die einzelnen H-Brücken werden in Abbildung 32 gezeigt und sind in Tabelle 26 einzeln aufgeführt. Sie wurden nach den Kriterien $d(\text{H} \cdots \text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden.

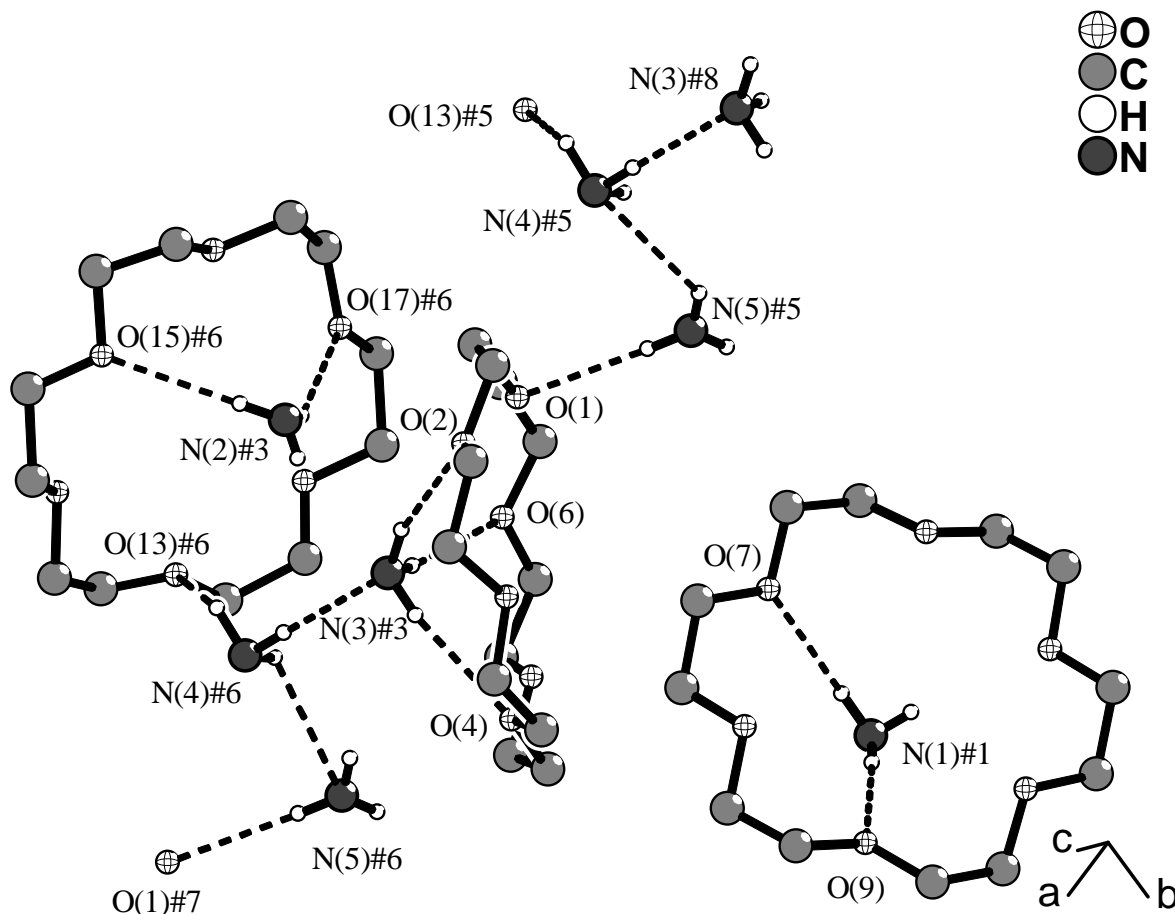


Abbildung 32: Darstellung der H-Brücken in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine Ellipsoide und keine Kronenether-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Symmetrioperationen: #1 $-x+1, -y+1, -z$; #3 $-x+1, -y, -z+1$; #5 $x, y-1, z$; #6 $x+1, y-1, z$; #7 $x+1, y, z$; #8 $-x, -y, -z+1$

$d(\text{D}-\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	$\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$	$\text{H}\cdots\text{A}$ Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.87(8)	2.37(9)	3.218(9)	168(7)	$\text{N}(1)-\text{H}(1\text{AN})\cdots\text{O}(7)\#1$	13
0.77(8)	2.57(8)	3.34(1)	175(7)	$\text{N}(1)-\text{H}(1\text{BN})\cdots\text{O}(9)\#1$	6
0.8(1)	2.46(1)	3.26(1)	165(10)	$\text{N}(2)-\text{H}(2\text{AN})\cdots\text{O}(15)\#2$	10
0.77(7)	2.60(8)	3.29(1)	151(8)	$\text{N}(2)-\text{H}(2\text{CN})\cdots\text{O}(17)\#2$	4
0.89	2.36	3.223(8)	163	$\text{N}(3)-\text{H}(3\text{AN})\cdots\text{O}(2)\#3$	13
0.93	2.46	3.354(7)	162	$\text{N}(3)-\text{H}(3\text{BN})\cdots\text{O}(6)\#3$	10
0.90	2.48	3.375(8)	170	$\text{N}(3)-\text{H}(3\text{CN})\cdots\text{O}(4)\#3$	9
0.90	2.33	3.228(9)	176	$\text{N}(4)-\text{H}(4\text{AN})\cdots\text{N}(3)\#2$	15
0.95	2.83	3.47(1)	126	$\text{N}(4)-\text{H}(4\text{BN})\cdots\text{N}(5)$	–
0.95	2.73	3.313(9)	120	$\text{N}(4)-\text{H}(4\text{CN})\cdots\text{O}(13)$	–
0.84	2.35	3.179(8)	167	$\text{N}(5)-\text{H}(5\text{AN})\cdots\text{O}(1)\#4$	14

Tabelle 26: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrioperationen: #1 $-x+1, -y+1, -z$; #2 $-x, -y+1, -z+1$; #3 $-x+1, -y, -z+1$; #4 $x, y+1, z$

3.2.4.3 Diskussion und Zusammenfassung

Da die Zusammensetzung nur aufgrund röntgenographischer Untersuchungen bestimmt wurde muss hier mit einem erheblichen Fehler gerechnet werden. Allerdings muss von einer teilweisen Substitution der Arsenpositionen mit Antimon ausgegangen werden um die entsprechend Verlängerten Bindungen *A*, *B* und *C* zu erklären, zumal damit auch eine Verbesserung der Residualwerte von etwa sechs Prozent erreicht werden konnte. Die Werte A_m , B_m und C_m korrespondieren zudem sehr gut mit den gewichteten As–As und Sb–Sb Bindungslängen. Die ermittelte Besetzung mit Antimon, die an den dreibindigen Positionen (vor allem an der apikalen) des Pn_7^{3-} Anions besonders hoch ist, wie dies auch in den Verbindungen $\text{K}_3\text{As}_{2.5}\text{Sb}_{4.5}$ und $\text{K}_3\text{As}_{6.6}\text{Sb}_7$ der Fall ist [45], ließe sich durch die geringere Elektronegativität des Antimons verglichen mit der des Arsens gut erklären. Damit wäre eine statistische Verteilung von As_7^{3-} - und Sb_7^{3-} -Anionen als Erklärung für die Besetzungsfehlordnung nicht vereinbar.

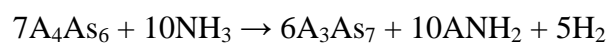
3.2.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die hier vorgestellten Verbindungen enthalten alle nortricyclananaloge, käfigartig aufgebaute Polyanionen des Arsens und/oder des Antimons. Dabei zeigt sich, dass die Arsen- und Antimonverbindungen sowohl untereinander als auch bezüglich der Heptaphosphide große Gemeinsamkeiten aufweisen. Zum einen gilt dies für die Abmessungen der Anionen, da diese, abgesehen von der größenbedingten Zunahme der Bindungslängen von Phosphor bis Antimon einander sehr ähnlich sind. Mit der normierten Höhe Q als Quotient der Höhe H und der mittleren Bindungslänge in der Grundfläche existiert zudem ein Parameter, der die Heptapniktidanionen des Phosphors, des Arsens und des Antimons untereinander vergleichbar machen lässt. Zudem reagiert der Quotient Q besonders deutlich auf Veränderungen der koordinativen Umgebung der Anionen. Zum anderen finden sich in allen drei Verbindungsgruppen ähnliche Alkalimetall-Anionen Substrukturen, welche sich leicht mithilfe des HSAB Prinzips erklären lassen. Besonders die Verwendung von chelatisierenden Liganden wie 18-Krone-6 oder 2,2,2-crypt und nicht koordinierenden Kationen wie quartäre Phosphonium- oder Ammoniumkationen ermöglicht dabei die gezielte Synthese von Substrukturen unterschiedlicher Dimensionalität.

Die Zugangsmöglichkeiten für die Synthese von Verbindungen mit As_7^{3-} und Sb_7^{3-} Anionen sind dabei recht verschieden. Wie schon früher gezeigt ist die direkte Reduktion von elementarem Arsen oder Antimon mit in Ammoniak gelösten Alkalimetallen eine davon. Dabei werden aber, anders als auf dem Gebiet der Heptaphosphide, ohne Zugabe von Kronenethern oder Kryptanden meist keine kristallinen Produkte erhalten, $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7$ sind hier die Ausnahme. Eine weiterer besonders einfacher Zugangsweg zu Ammoniakaten (und anderen Solvaten) von Heptapniktiden ist die kongruente Lösung von Festkörperphasen. So konnten die Verbindungen $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$, $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$, $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$, $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ alle (auch) durch einfaches Auflösen der entsprechenden Festkörper A_3Pn_7 in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von 18-Krone-6 oder 2,2,2-crypt erhalten werden. Schließlich zeigte sich auch, dass die Synthese von Heptapniktiden in flüssigem Ammoniak auch ausgehend von anderen (reaktiven) Festkörperphasen möglich ist. Als besonders erfolgreich erwiesen sich dabei Phasen mit den reaktiven Anionen As_6^{4-} oder Pn_4^{5-} (bzw. $\text{Pn}_4^{4-} + \text{e}^-$). Aus K_5As_4 , Rb_4As_6 , Cs_4As_6 und Rb_5Sb_4 konnten die entsprechenden Ammoniakate mit Heptapniktiden erhalten werden. Allerdings lassen sich für diese Reaktionen keinerlei gesicherte Aussagen über

Reaktionsgleichungen oder gar Reaktionsverlauf treffen. Gleichung 1 stellt einen spekulativen, möglichen Reaktionsweg für die Entstehung von As_7^{3-} Anionen aus As_6^{4-} Anionen dar.

Gleichung 1:



3.3 Substituierte Heptapniktide

3.3.1 Einführung

Mit der Bezeichnung „Substituierte Heptapniktide“ werden Moleküle mit Pn_7 -Grundgerüst bezeichnet, an denen formal ein bis drei freie Elektronenpaare an den ursprünglich zweibindigen äquatorialen Pnikogenatomen durch eine andere Gruppe substituiert sind. Es gibt also die Möglichkeit drei verschiedene Arten (Pn_7R^{2-} , Pn_7R_2^- , Pn_7R_3) von substituierten Produkten zu erhalten.

3.3.2 Monoalkylierte Heptaarsenide $[\text{As}_7\text{R}]^{2-}$

3.3.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$

3.3.2.1.1 Darstellung

Methode 1: In einem Schlenkrohr wurden 0.137 g (0.173 mmol) Rb_4As_6 und 0.122 g (0.346 mmol) SbPh_3 vorgelegt. Dazu wurde anschließend ein Überschuss (ca. 1.5 g) mit $[\text{NBu}_3\text{Me}]^+$ beladener Ionenaustauscher (Amberlyst A15) gegeben. Auf die Edukte wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und die gelb-orange Lösung bei -40°C für vier Monate gelagert. In dieser Zeit waren an der Glaswand sehr kleine rote Kristalle gewachsen.

Methode 2: Auf eine Eduktmenge aus 0.100 g (0.208 mmol) Rb_3As_7 und 0.655 g (2.000 mmol) $[\text{NBu}_3\text{Me}]\text{I}$ wurden etwa 30 ml Ammoniak kondensiert und die entstandene orangefarbene Lösung bei -40°C für zwei Monate gelagert. Die zwischenzeitlich gewachsenen roten Kristalle waren sehr klein und von schlechter Qualität.

An mehreren Kristallen wurden Probemessungen durchgeführt. Am erfolgversprechendsten Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.3.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 27 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{126}\text{As}_{14}\text{N}_4$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1880.47
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$
$a/\text{\AA}$	22.710(2)
$b/\text{\AA}$	15.745(1)
$c/\text{\AA}$	24.542(2)
$\beta/^\circ$	117.131(7)

$V/\text{\AA}^3$	7810(1)
Z	4
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-249
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.5
Belichtungszeit/min	12
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.599
μ/mm^{-1}	5.934
$F(000)$	3760
Kristallgröße/ mm^3	0.10-0.08-0.08
Kristallfarbe	rot
Kristallform	blockförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.10-23.26
h, k, l	-24/25, -17/17, -27/27
Gemessene Reflexe	34035
Unabhängige Reflexe	11217
R_{int}	0.1310
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.8
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.378/0.435
Daten/Restraints/Parameter	11217/103/758
S	0.871
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1185/0.0610
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1341/0.1183
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.281, -0.764

Tabelle 27: Kristallographische Daten von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$.

Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden nur Reflexe aus dem Auflösungsbereich $0.9\text{--}\infty$ verwendet. Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/a$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-RED/X-SHAPE durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert.

Eines der vier $[\text{NBu}_3\text{Me}]^+$ Kationen wurde durch ein Fehlordnungsmodell (Besetzungsfaktor jeweils 50%, zunächst insgesamt auf einen Wert von 0.50130 verfeinert und dann bei 0.50000 festgehalten) beschrieben. Dafür wurden die Auslenkungsparameter der fehlgeordneten Positionen (N4a, C40a-C52a und N4b, C40b-C52b) paarweise gekoppelt (EADP) und die Ortsparameter der beteiligten Atome mit Abstandrestraints (SADI) anisotrop verfeinert. Für fünf Atompaare wurden dabei deren U_{ij} Komponenten zusätzlich mit Restraints einem isotropen Verhalten angepasst (ISOR).

3.3.2.1.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$ setzt sich aus zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{As}_7(\text{CH}_3)]^{2-}$ Anionen (Anion 1: As(1)-As(7) siehe Abbildung 33, Anion 2:

As(8)-As(14) siehe Abbildung 34) sowie vier $[\text{NBu}_3\text{Me}]^+$ Kationen zusammen. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage $4e$ der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$.

Die beiden $[\text{As}_7(\text{CH}_3)]^{2-}$ -Anionen entsprechen „normalen“ As_7^{3-} -Anionen, die an einem der drei zweibindigen Arsenatome einen Methylrest tragen, wo also eines der freien Elektronenpaare durch eine $-\text{CH}_3$ Gruppe substituiert ist. Die As–C Abstände sind dabei mit 2.01(1) Å und 2.00(2) Å für Anion 1 und Anion 2 innerhalb der Fehlergrenze identisch.

Die charakteristischen Werte für die Anionen betragen im einzelnen 2.42 Å/2.41 Å für C_m , 2.39 Å/2.39 Å für B_m , 2.49 Å/2.49 Å für A_m , $100.8^\circ/100.1^\circ$ für δ_m , $99.5^\circ/100.3^\circ$ für γ_m und $104.9^\circ/104.8^\circ$ für β_m . Für die Höhen H wurden Werte von 3.368(1) Å und 3.388(2) Å ermittelt, was Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.35 und 1.36 ergibt. Die Werte für H und Q sind damit signifikant größer als in As_7^{3-} -Anionen. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in den Bildunterschriften zu Abbildung 33 und Abbildung 34 aufgeführt.

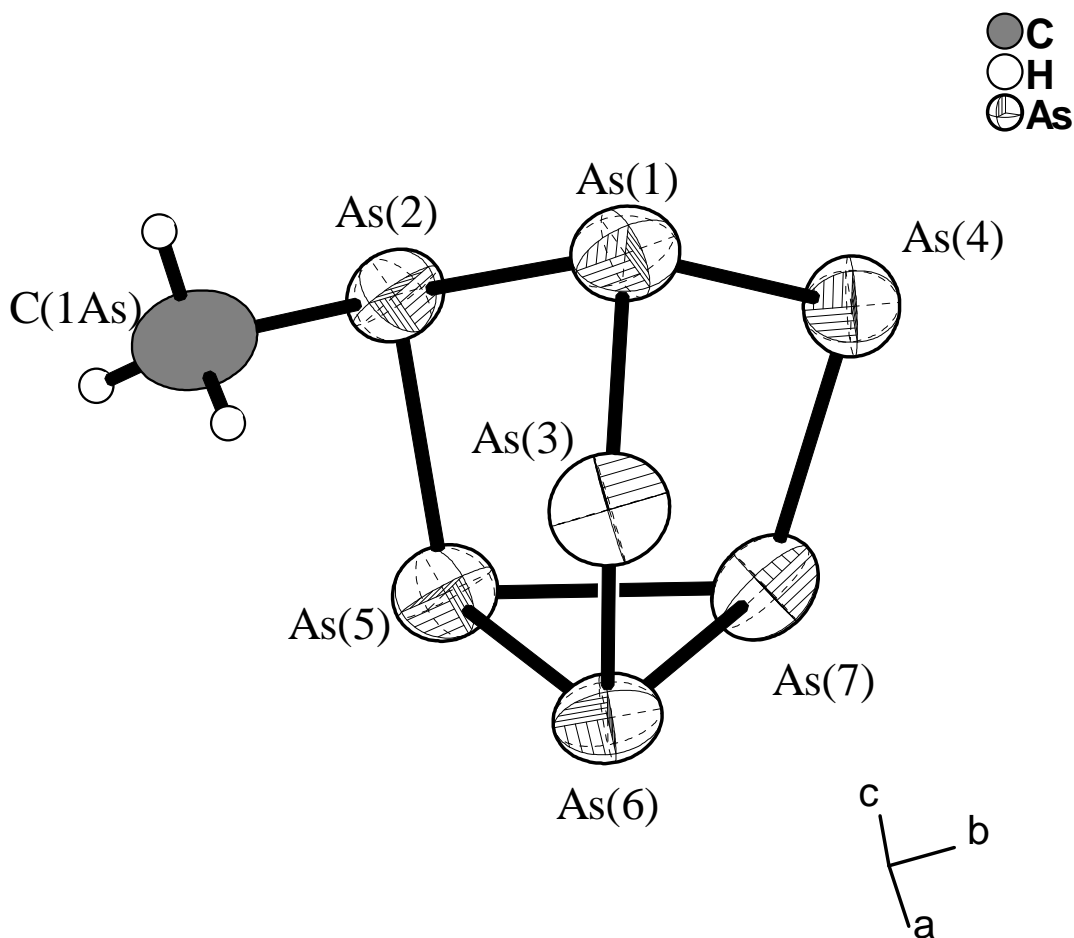


Abbildung 33: Darstellung von Anion 1 aus $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(3) 2.397(2), As(1)-As(4) 2.397(2), As(1)-As(2) 2.451(2), As(2)-As(5) 2.423(2), As(3)-As(6) 2.358(2), As(4)-As(7) 2.386(2), As(5)-As(7) 2.476(2), As(5)-As(6) 2.490(2), As(6)-As(7) 2.491(2), As(2)-C(1AS) 2.01(1); As(3)-As(1)-As(4) 105.46(6), As(3)-As(1)-As(2) 103.30(6), As(4)-As(1)-As(2) 93.55(6), As(5)-As(2)-As(1) 100.88(6), As(6)-As(3)-As(1) 99.20(6), As(7)-As(4)-As(1) 98.55(6), As(2)-As(5)-As(7) 98.24(6), As(2)-As(5)-As(6) 104.31(5), As(3)-As(6)-As(5) 107.25(6), As(3)-As(6)-As(7) 106.27(6), As(4)-As(7)-As(5) 107.21(6), As(4)-As(7)-As(6) 106.13(6), As(5)-As(7)-As(6) 60.18(5), As(7)-As(5)-As(6) 60.20(5), As(5)-As(6)-As(7) 59.62(5), C(1AS)-As(2)-As(5) 97.0(4), C(1AS)-As(2)-As(1) 99.8(4)

Besonders auffällig sind dabei die Bindungen zu As(2) bzw. As(9), welche die Methylreste tragen. So sind die Bindungen As(1)-As(2) bzw. As(8)-As(9) und As(2)-As(5) bzw. As(9)-As(12) auf 2.451(2) Å bzw. 2.459(2) Å und 2.423(2) Å bzw. 2.433(2) Å verlängert und damit durchschnittlich 0.05 Å länger als die entsprechenden Bindungen an As(3), As(4), As(10) und As(11). Zudem fallen besonders die gestauchten Winkel As(4)-As(1)-As(2), As(2)-As(5)-As(7), As(11)-As(8)-As(9) und As(9)-As(12)-As(14) auf.

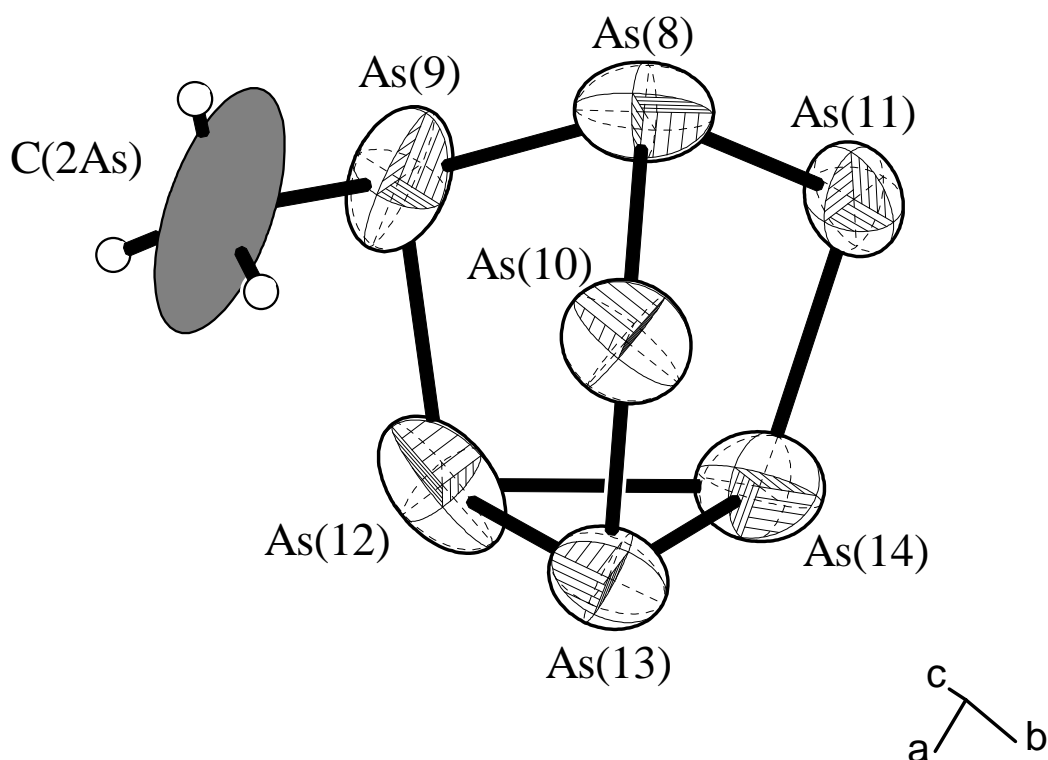


Abbildung 34: Darstellung von Anion 2 aus $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(8)-As(10) 2.385(2), As(8)-As(11) 2.399(2), As(8)-As(9) 2.459(2), As(9)-As(12) 2.433(2), As(10)-As(13) 2.363(2), As(11)-As(14) 2.376(2), As(12)-As(14) 2.464(2), As(12)-As(13) 2.474(2), As(13)-As(14) 2.498(2), As(9)-C(2AS) 2.00(2); As(10)-As(8)-As(11) 106.08(7), As(10)-As(8)-As(9) 101.11(7), As(11)-As(8)-As(9) 93.23(7), As(12)-As(9)-As(8) 101.82(7), As(13)-As(10)-As(8) 99.66(7), As(14)-As(11)-As(8) 99.38(6), As(9)-As(12)-As(14) 98.58(7), As(9)-As(12)-As(13) 102.54(7), As(10)-As(13)-As(12) 107.98(7), As(10)-As(13)-As(14) 106.19(7), As(11)-As(14)-As(12) 107.15(7), As(11)-As(14)-As(13) 106.23(7), As(12)-As(13)-As(14) 59.42(6), As(14)-As(12)-As(13) 60.78(6), As(12)-As(14)-As(13) 59.80(6), C(2AS)-As(9)-As(12) 95.5(8), C(2AS)-As(9)-As(8) 98.1(7)

Beide Anionen weisen bezüglich ihres Substituenten *S* Konfiguration auf. Aufgrund der Zentrosymmetrie der Raumgruppe ergibt sich aber ein Racemat für die Gesamtstruktur.

Aufgrund des nicht-koordinierenden Charakters der $[\text{NBu}_3\text{Me}]^+$ Kationen können die Anionen als isoliert angesehen werden. Abbildung 35 zeigt einen Strukturausschnitt von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$ als Projektion auf die *ac*-Ebene.

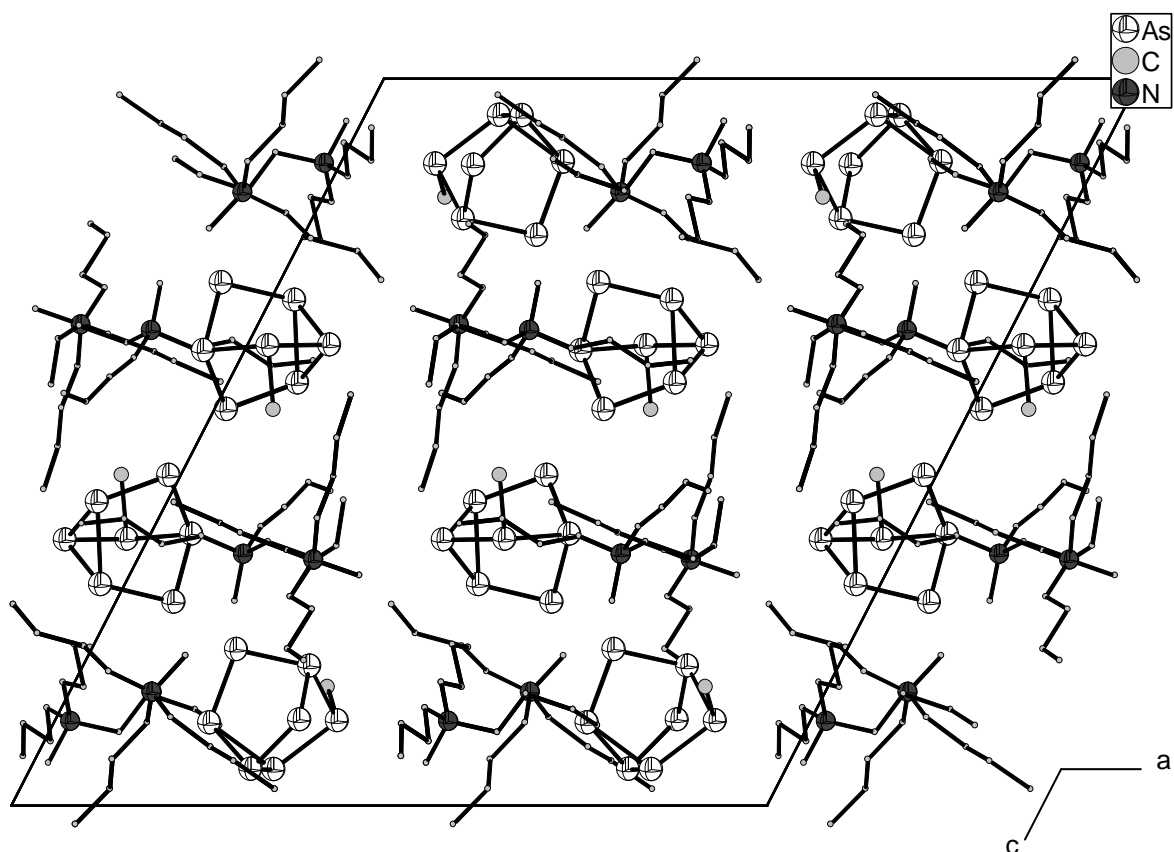


Abbildung 35: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)_2]$ als Projektion auf die ac -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine der beiden möglichen Positionen des fehlgeordneten $[\text{NBu}_3\text{Me}]^+$ Kations gezeichnet.

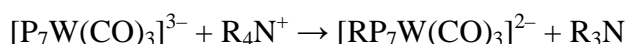
3.3.2.2 Diskussion und Zusammenfassung

Die $[\text{As}_7(\text{CH}_3)]^{2-}$ -Anionen stellen mit einem Methylrest monosubstituierte Heptaarsenidanionen dar. Die As–C Bindungslänge von 2.00(2) Å/2.01(1) Å stimmt dabei sehr gut mit den As–C Bindungslänge in $[\text{As}_7(\text{PhCH}_2)_2]^-$ (2.000(1) Å/1.960(6) Å) [42] überein. Die Abweichungen der Bindungslängen und Winkel von der Situation in As_7^{3-} Anionen hängen alle ursächlich mit der Substitution zusammen. Die Bindungen As(2)–As(1) und As(2)–As(5) sind deutlich länger als die Bindungen, die von den beiden zweibindigen Arsenatomen ausgehen und gleichen wiederum den entsprechenden Bindungslängen im $[\text{As}_7(\text{PhCH}_2)_2]^-$ (2.447(2) Å, 2.420(2) Å). Der einfache Zusammenhang zwischen der Anzahl der Bindungspartner und der relativen Länge der einzelnen Bindungen kommt hier deutlich zum Ausdruck. Als Folge der Substitution kommt es zu zusätzlich zu einer Elongation des gesamten Anions (die Höhe H nimmt zu) auf durchschnittlich 3.378 Å gegenüber 3.337 Å für As_7^{3-} Anionen. Damit erhöht sich auch Q auf einen Wert von 1.36, der sich gut in die Reihe 1.32, 1.39, 1.42 für As_7^{3-} , $[\text{As}_7(\text{PhCH}_2)_2]^-$ und As_7R_3 ($\text{R}=\text{SiMe}_3$, GeMe_3 , SnMe_3 [122]) einfügt. Schließlich führt der

sterische Anspruch der Methylgruppe zu einer Stauchung der Winkel As(4/11)–As(1/8)–As(2/9) und As(7/14)–As(5/12)–As(2/9), wie sie in ähnlicher Form auch im $[\text{As}_7(\text{PhCH}_2)_2]^-$ -Anion auftritt.

Die zunächst überraschende Reaktion nach Methode 1 konnte im weiteren Verlauf der Arbeit nachvollzogen werden. Wie weiter oben bereits beschrieben setzen sich As_6^{4-} -Anionen in flüssigem Ammoniak meist zu As_7^{3-} -Anionen um. Die Umsetzung von Pn_7^{3-} -Anionen mit quartären Ammoniumsalzen ist nun eine bereits etablierte Zugangsweise zur Darstellung von mono- und disubstituierten Heptapniktiden. Für die Synthese trisubstituierter Heptapniktide werden die Pn_7^{3-} -Anionen mit Halogeniden XR umgesetzt. Dabei leiten sich die meisten bisher bekannten Verbindungen vom P_7^{3-} ab. Für die Darstellung monosubstituierter Heptaphosphide durch Umsetzung mit quartären Ammoniumionen NR_4^+ wurden $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Salze des $[\text{P}_7\text{W}(\text{CO})_3]^{3-}$ -Anions verwendet [123], welches ein η^4 -artig durch ein $\text{W}(\text{CO})_3$ -Fragment koordiniertes P_7^{3-} -Anion darstellt. Gemäß Gleichung 2 konnten damit monosubstituierte Heptaphosphide P_7R^{2-} mit R=Me, Et, n-Bu dargestellt werden.

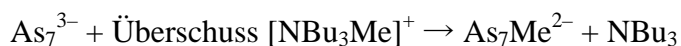
Gleichung 2:



Die Umsetzung von nicht durch ein Übergangsmetallcarbonylfragment geschütztem P_7^{3-} oder As_7^{3-} führte aber zur Bildung disubstituierter Heptapniktide wie $[\text{P}_7(\text{CH}_3)_2]^-$ [123] oder $[\text{As}_7(\text{PhCH}_2)_2]^-$ [42].

Die Synthese nach Methode 2 zeigt, dass hier analog Gleichung 3 formuliert werden kann.

Gleichung 3:



3.3.3 Hydrogenpolyarsenide $[\text{As}_7\text{H}]^{2-}$

3.3.3.1 Einführung

Hydrogen(poly)arsenide sind die schwereren Homologen der Hydrogen(poly)phosphide. Sie stehen zwischen den Polyarsanen und den Polyarseniden.

3.3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$

3.3.3.2.1 Darstellung

Ein Schlenkrohr wurde mit 0.113 g (0.154 mmol) RbBa_2As_5 und 0.100 g (0.266 mmol) 2,2,2-crypt befüllt. Auf die Edukte wurden etwa 30 ml Ammoniak kondensiert und die orange-rote Lösung bei -40°C für vier Wochen gelagert. An der Glaswand waren daraufhin kleine rote Kristalle gewachsen.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.3.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 28 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{82}\text{As}_7\text{N}_7\text{O}_{12}\text{Rb}_2$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1500.47
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	21.896(3)
$b/\text{\AA}$	11.887(1)
$c/\text{\AA}$	22.716(3)
$\beta/^\circ$	101.68(2)
$V/\text{\AA}^3$	5790(1)
Z	4
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-250.6
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.7
Belichtungszeit/min	15
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.721
μ/mm^{-1}	5.715
$F(000)$	2992
Kristallgröße/ mm^3	0.15·0.10·0.10
Kristallfarbe	rot
Kristallform	blockförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	1.83-24.71
h, k, l	-25/25, 0/13, 0/26
Gemessene Reflexe	19146
Unabhängige Reflexe	9824

R_{int}	0.0687
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.6
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.3681/0.4816
Daten/Restraints/Parameter	9824/0/636
S	0.836
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0849/0.0434
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0953/0.0854
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	1.698, -0.977

Tabelle 28: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$.

Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden nur Reflexe aus dem Auflösungsbereich $0.85\text{--}\infty$ verwendet (SHEL). Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-RED/X-SHAPE durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Das Wasserstoffatom des $[\text{As}_7\text{H}]^{2-}$ Anions wurde durch Differenzfourieranalyse gefunden und reitend isotrop verfeinert.

3.3.3.2.3 Strukturbeschreibung

Alle Atome in der Struktur von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$ liegen auf der allgemeinen Lage $4e$ der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält neben zwei von 2,2,2-crypt chelatisierten Rubidiumkationen und dem Hydrogenheptaarsenidanion As_7H^{2-} noch drei Moleküle Kristallammoniak.

In Analogie zum $[\text{As}_7(\text{CH}_3)]^{2-}$ -Anion entspricht das $[\text{As}_7\text{H}]^{2-}$ -Anion (siehe Abbildung 36) einem monosubstituierten As_7^{3-} . Der As–H Abstand beträgt dabei 1.58 \AA , während die As–As(2)–H Winkel 84° und 91° betragen. Dieser Abstand stimmt gut mit den berechneten As–H Abständen von AsH_3 (1.517 \AA) überein [124].

Die charakteristischen Werte für das Anion betragen im einzelnen 2.39 \AA für C_m , 2.36 \AA für B_m , 2.48 \AA für A_m , 100.2° für δ_m , 100.6° für γ_m und 104.6° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.364(2)\text{ \AA}$ ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.36 ergibt. Die Werte für H und Q sind damit signifikant größer als in As_7^{3-} -Anionen. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in den Bildunterschriften zu Abbildung 36 aufgeführt.

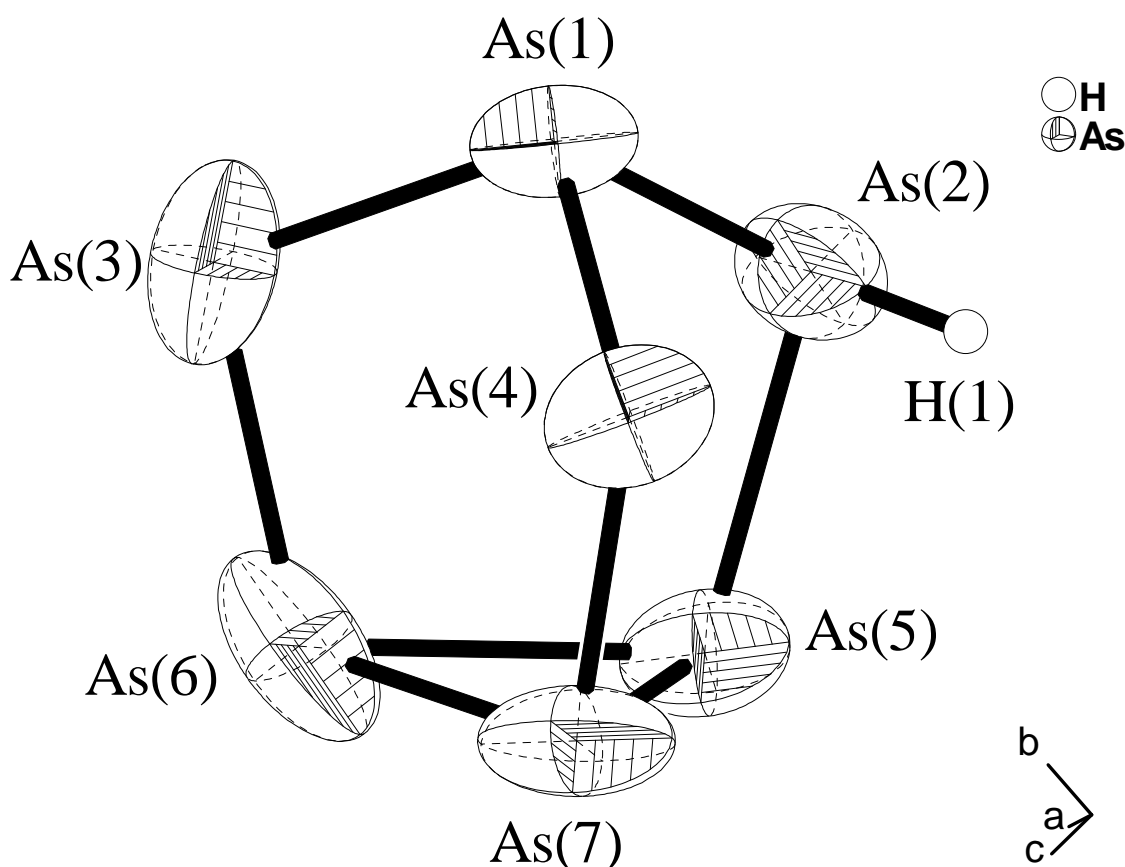


Abbildung 36: Darstellung des $[\text{As}_7\text{H}]^{2-}$ Anions aus $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(4) 2.361(1), As(1)-As(3) 2.393(1), As(1)-As(2) 2.424(1), As(2)-As(5) 2.372(1), As(3)-As(6) 2.375(2), As(4)-As(7) 2.339(1), As(5)-As(7) 2.471(1), As(5)-As(6) 2.477(1), As(6)-As(7) 2.486(1); As(4)-As(1)-As(3) 104.72(5), As(4)-As(1)-As(2) 98.35(4), As(3)-As(1)-As(2) 97.60(4), As(5)-As(2)-As(1) 101.77(4), As(6)-As(3)-As(1) 100.11(4), As(7)-As(4)-As(1) 99.92(4), As(2)-As(5)-As(7) 101.57(4), As(2)-As(5)-As(6) 103.04(4), As(3)-As(6)-As(5) 104.89(4), As(3)-As(6)-As(7) 104.72(4), As(4)-As(7)-As(5) 106.73(4), As(4)-As(7)-As(6) 106.75(5), As(7)-As(5)-As(6) 60.32(4), As(5)-As(6)-As(7) 59.71(4), As(5)-As(7)-As(6) 59.97(4)

Besonders auffällig ist dabei der Abstand As(1)–As(2), der mit 2.424(1) Å eine deutliche Aufweitung gegenüber As(1)–As(3) (2.393(1) Å) und besonders As(1)–As(4) (2.361(1) Å) zeigt. Eine deutliche Aufweitung der Bindungslänge As(2)–As(5) von 2.372(1) Å zeigt sich dagegen nur gegenüber As(4)–As(7) (2.339(1) Å). Zudem fallen besonders die gestauchten Winkel As(3)–As(1)–As(2) und As(2)–As(5)–As(7) auf.

Die beiden Rubidiumkationen liegen relativ zentral in den 2,2,2-crypt Molekülen. Die Rb–O Abstände betragen dabei zwischen 2.839(4) Å und 2.931(4) Å für Rb(1) und zwischen 2.843(4) Å und 2.916(4) Å für Rb(2), während die Rb–N Abstände um maximal 0.06 Å von 3 Å abweichen.

Zwei Ammoniakmoleküle bilden Wasserstoffbrücken zu zwei Sauerstoffatomen eines Kryptanden aus. Sie wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind in aufgeführt.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$	D-H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.86	2.59	3.274(9)	138	N(5)-H(5BN) \cdots O(9)	5
0.79	2.59	3.358(9)	163	N(6)#1-H(6AN) \cdots O(12)	5

Tabelle 29: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #1 $-x+2, y+1/2, -z+1/2$

Abbildung 37 zeigt einen Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$ mit eingezeichneten N-H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen.

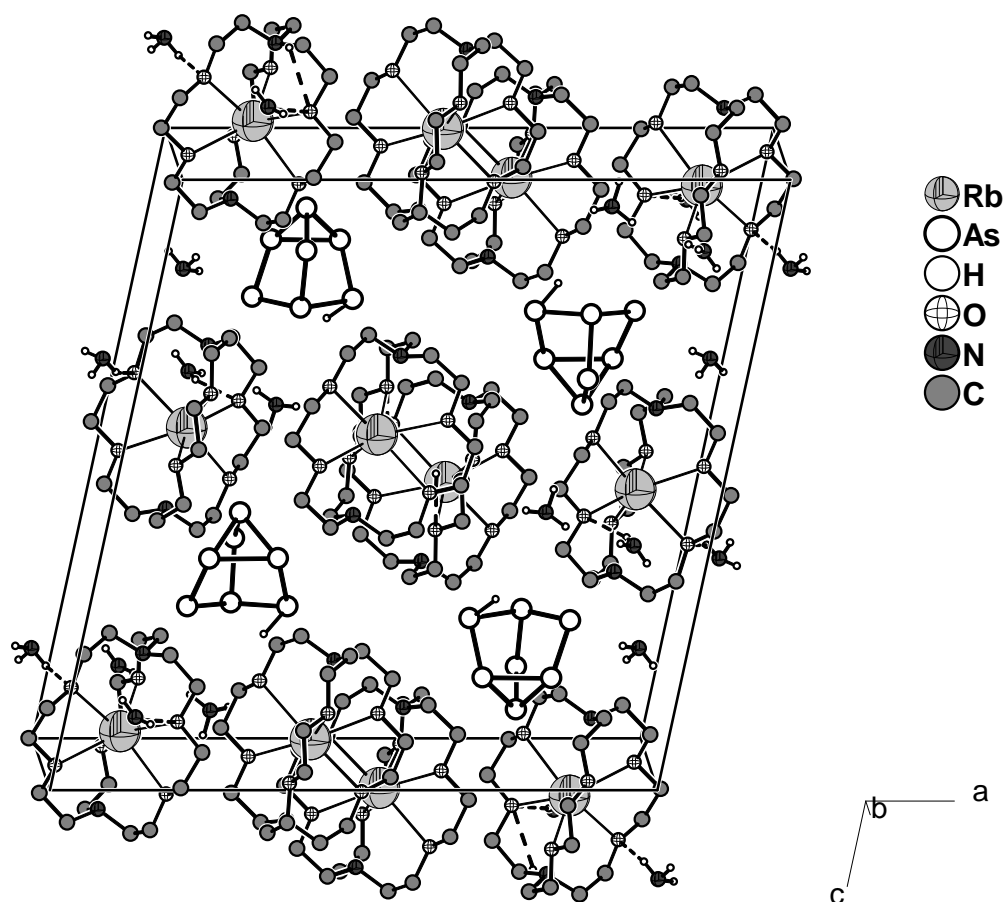


Abbildung 37: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.

3.3.3.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die Verbindung enthält das erste strukturell charakterisierte Hydrogenpolyarsenid, nämlich das Hydrogenheptaarsenidanion As_7H^{2-} . Dieses Anion ist dem P_7H^{2-} [40] analog aufgebaut. Auffällig an den Abmessungen des Anions ist vor allem die verlängerte Bindung $\text{As}(1)\text{--As}(2)$ mit 2.424 Å gegenüber 2.377 Å als Mittel der beiden anderen Bindungen vom Typ C. Auch sind die Höhe mit 3.364 Å und Q mit 1.36 signifikant größer als für As_7^{3-} Anionen. Diese beiden Werte stimmen dagegen gut mit denen am $\text{As}_7\text{Me}^{2-}$ ermittelten überein ($H_m = 3.377$ Å, $Q = 1.36$). Damit passt sich das As_7H^{2-} Anion sehr gut in die Reihe As_7^{3-} , As_7R^{2-} , As_7R_2^- , As_7R_3 ein.

Leider sind diese geometrischen Betrachtungen (neben Überlegungen zur Ladungsneutralität) die einzigen Indizien für das Vorliegen eines As_7H^{2-} Anions, da es bisher nicht gelungen ist, Kristalle der Verbindung einer IR-spektroskopischen Untersuchung zuzuführen.

Da die Rubidiumkationen durch die Kryptanden an einer Koordination des Anions gehindert werden, liegt das As_7H^{2-} isoliert vor.

3.3.4 Phenylierte Heptapniktide $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$

3.3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$

3.3.4.1.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.100 mg (0.126 mmol) Rb_4As_6 mit 0.178 mg (0.505 mmol) SbPh_3 und 0.067 mg (0.253 mmol) 18-Krone-6 vermisch. Auf die Edukte wurden etwa 30 ml Ammoniak kondensiert und die entstandene zunächst grüne und dann orange Lösung für zwei Monate bei -40°C gelagert.

An verschiedenen roten Kristallen wurden daraufhin Orientierungsaufnahmen durchgeführt und die Verbindung als $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ identifiziert. Orientierungsaufnahmen an einem weiteren roten Kristall, der sich rein optisch nicht von den anderen unterschied ergaben deutlich andere Zellparameter. An diesem Kristall wurde daraufhin eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.3.4.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 30 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{As}_6\text{NO}_{12}\text{Rb}_2\text{Sb}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1364.98
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
$a/\text{\AA}$	20.263(2)
$b/\text{\AA}$	23.720(1)
$c/\text{\AA}$	9.8491(5)
$V/\text{\AA}^3$	4733.9(6)
<i>Z</i>	4
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-360
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.9
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.915
μ/mm^{-1}	6.838
<i>F</i> (000)	2648
Kristallgröße/ mm^3	0.20·0.10·0.10
Kristallfarbe	rot
Kristallform	blockförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.19-26.72
<i>h, k, l</i>	–25/25, –30/29, –12/12
Gemessene Reflexe	71416
Unabhängige Reflexe	5160
R_{int}	0.1206
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.9

Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.268/0.505
Daten/Restraints/Parameter	5160/12/495
S	1.030
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0809/0.0488
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1010/0.0907
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	0.662, -0.660

Tabelle 30: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$.

Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden nur Reflexe aus dem Auflösungsbereich $0.79\text{--}\infty$ verwendet (SHEL). Die Struktur wurde in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether und der Phenylgruppen wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfouriersynthesen aufgefunden und isotrop mit Restraints verfeinert. An einem Kohlenstoffatom wurden die U_{ij} Komponenten mit Restraints einem isotropen Verhalten angepasst (ISOR). Die Besetzung bezüglich der Rotationsfehlordnung des Kronenethers wurde zunächst für das gesamte Molekül gemeinsam verfeinert und dann bei 0.5 festgehalten. Aufgrund der Lage des $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ -Anions auf einer Spiegelebene wurde der Besetzungsfaktor für die beiden Positionen bei 0.5 festgehalten.

In der Struktur sind sowohl die $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ Anionen als auch die $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]^+$ Kationen fehlgeordnet. Daher wurde versucht die Struktur durch Achsverdopplungen und/oder Symmetrieabstiege als Zwilling zu lösen und zu verfeinern. Dies führte aber zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Zwar gelang es die Anionenfehlordnung durch Abstieg in die monokline Raumgruppe *P112₁/a* bei Verdopplung der *b*-Achse und Einführung einer Spiegelebene als Zwillingsmatrix aufzuheben, wobei der BASF Faktor bei ca. 0.5 konvergierte, hier ließen sich aber weder die Kronenethermoleküle lokalisieren noch war eine anisotrope Verfeinerung möglich.

3.3.4.1.3 Strukturbeschreibung

Die erstmals strukturell charakterisierten $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ -Anionen liegen in der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$ fehlgeordnet vor. Während das Arsenatom As(3) direkt auf der Spiegelebene der Raumgruppe *Pnma* liegt (spezielle Lage 4*c*), sind die Arsenatome As(1) und As(6) um etwa 0.4 Å und 0.1 Å aus der Spiegelebene ausgelenkt. Sie liegen wie alle übrigen Atome auf der allgemeinen Lage 8*d*. Das resultierende fehlgeordnete Anion ist in Abbildung 38 dargestellt. Daneben liegt in der asymmetrischen Einheit noch ein

Rubidiumkation, welches von einem Molekül 18-Krone-6 koordiniert wird, und ein Ammoniakmolekül vor. Der Kronenether ist ebenfalls fehlgeordnet, wobei die beiden Positionen gegeneinander um etwa 30° um den gleichen Ursprung (Rb(1)) verdreht sind.

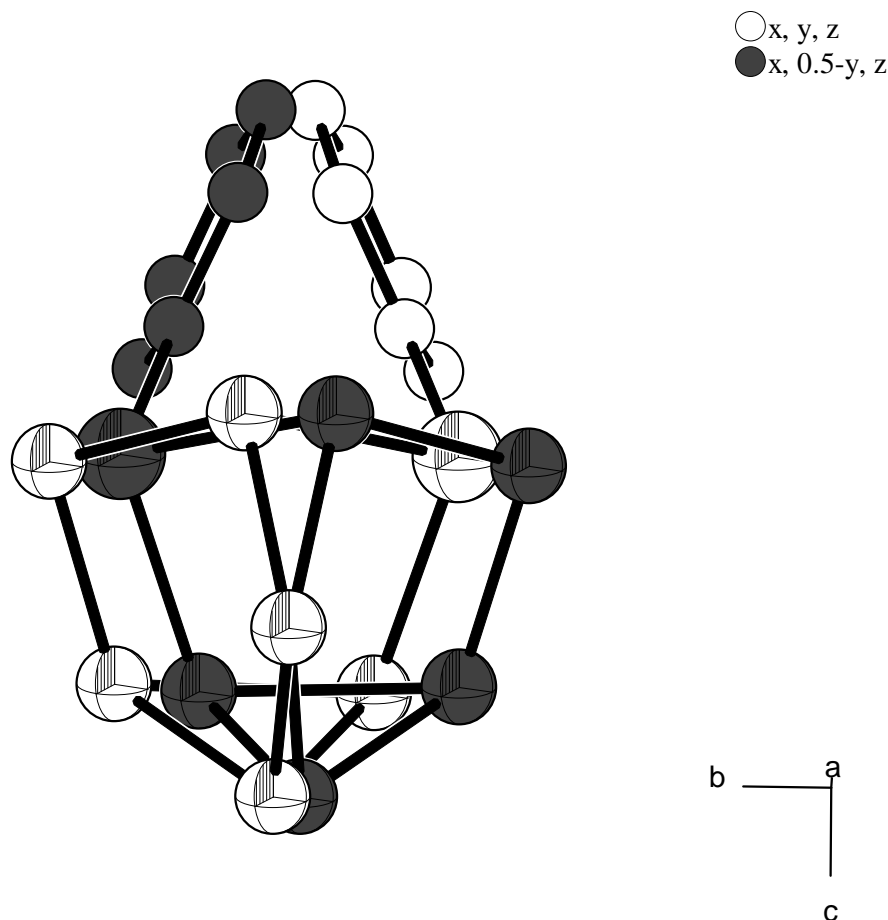


Abbildung 38: Darstellung des fehlgeordneten $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ -Anions in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$. Kleine Kugeln: Kohlenstoff; mittlere Kugeln: Arsen, große Kugeln: Antimon.

Das $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ -Anion entspricht in seinem Aufbau einem „normalen“ As_7^{3-} -Anion, an dem ein zweibindiges Arsenatom gegen ein Antimonatom substituiert ist, an dem gleichzeitig noch eine Phenylgruppe gebunden ist.

Dieses Anion lässt sich anhand der üblichen Parameter für Pn_7 -Anionen (vor allem C , B , H und Q) aufgrund des größeren Atomradius des Antimons nur unzureichend beschreiben. Die Werte von C und B beziehen sich daher nur auf Bindungen ohne Beteiligung des Antimons. Der Wert für Q liefert für solche Anionen natürlich keine Vergleichsmöglichkeiten, weshalb er hier auch nicht aufgeführt wird. Die Werte sind im einzelnen 2.39 \AA für C_m , 2.37 \AA für B_m , 2.49 \AA für A_m , 99.4° für δ_m , 100.2° für γ_m und 105.2° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.455(2) \text{ \AA}$ ermittelt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in den Bildunterschriften

zu Abbildung 39 aufgeführt. Dabei fallen besonders die gestauchten Winkel As(3)–As(1)–Sb(2) und As(6)–As(5)–Sb(2) auf.

Die Sb–C Bindungslänge für den Phenylsubstituenten beträgt 2.19(1) Å, wobei die Bindungswinkel am Antimon bezüglich As(5) und As(1) 95.6(3)° und 103.1(3)° betragen. Die Diederwinkel As(1)–Sb(2)–C(1)–C(2), As(1)–Sb(2)–C(1)–C(6), As(5)–Sb(2)–C(1)–C(2) und As(5)–Sb(2)–C(1)–C(6) betragen etwa 40°, –144°, 140° und –44°. Der Phenylsubstituent ist damit um etwa 62° gegenüber der basalen Dreiecksfläche des Anions verdreht.

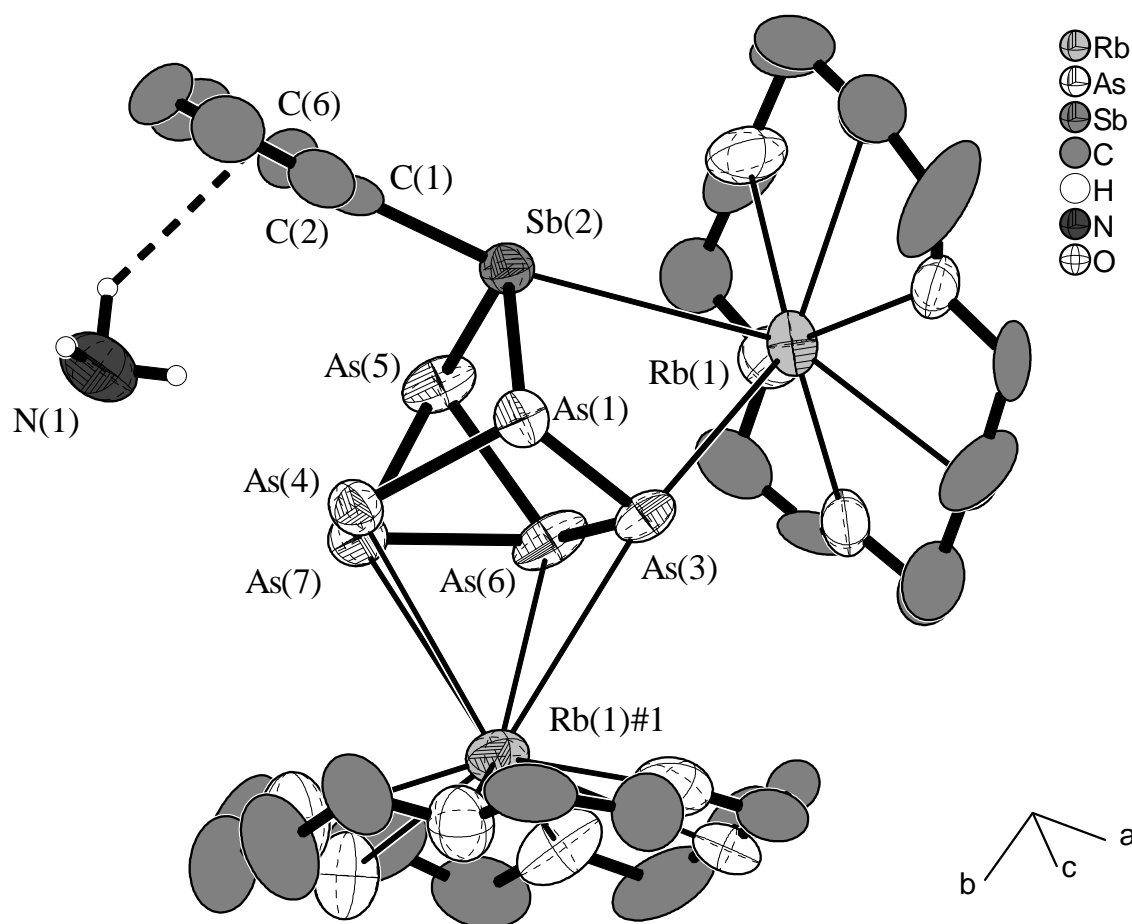


Abbildung 39: Darstellung der Koordinationssphären von Anion und Kation in der Struktur von [Rb(18-Krone-6)]₂(As₆SbPh)·NH₃. Nur eine der beiden fehlgeordneten Positionen ist gezeigt. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)–As(3) 2.394(1), As(1)–As(4) 2.392(2), As(1)–Sb(2) 2.644(2), As(3)–As(6) 2.388(2), As(4)–As(7) 2.359(2), Sb(2)–As(5) 2.591(2), As(5)–As(6) 2.481(9), As(5)–As(7) 2.502(3), As(6)–As(7) 2.50(1), Sb(2)–C(1) 2.19(1); As(4)–As(1)–As(3) 105.33(6), As(4)–As(1)–Sb(2) 101.22(7), As(3)–As(1)–Sb(2) 91.72(4), As(6)–As(3)–As(1) 101.6(1), As(5)–Sb(2)–As(1) 98.29(5), As(7)–As(4)–As(1) 100.70(8), As(6)–As(5)–Sb(2) 97.8(1), As(7)–As(5)–Sb(2) 102.48(7), As(3)–As(6)–As(5) 108.9(3), As(3)–As(6)–As(7) 104.4(4), As(4)–As(7)–As(5) 110.09(8), As(4)–As(7)–As(6) 107.44(8), As(6)–As(5)–As(7) 60.3(5), As(5)–As(6)–As(7) 60.3(1), As(5)–As(7)–As(6) 59.5(4), C(1)–Sb(2)–As(5) 95.6(3), C(1)–Sb(2)–As(1) 103.1(3)

Symmetrieoperation: #1 x, –y+1/2, z

Jede Position des Anions wird von zwei symmetrieäquivalenten Rubidiumkationen koordiniert. Dabei liegt sowohl eine η^4 - als auch eine η^2 -artige Koordination vor. Ein Kation koordiniert an den Arsenatomen As(3), As(4), As(6) und As(7) mit Abständen von 3.6130(7) Å, 3.651(2) Å, 3.77(2) Å und 3.756(2) Å, während das andere am Arsenatom As(3) sowie am Antimonatom Sb(2) koordiniert. Die Abstände betragen dabei 3.6130(7) Å und 4.090(1) Å. Die Abstände zu den formal negativ geladenen Arsenatomen sind damit deutlich kürzer als die zu den Arsenatomen der Basisfläche.

Das Rubidiumkation wird zudem noch von einem Kronenether koordiniert, wobei die Rb–O Abstände zwischen 2.80(1) Å und 3.22(2) Å (für beide Kronenetherpositionen) liegen und Rb(1) um 0.96(1) Å aus der Kronenetherebene in Richtung des Anions hin ausgelenkt ist.

Aufgrund des geringen Abstands (3.42(2) Å) des Ammoniakmoleküls vom Zentrum des Phenylsubstituenten kann von N–H \cdots Ph Wasserstoffbrückenbindungen ausgegangen werden. Der Abstand H(n3)–Ph beträgt dabei etwa 2.6 Å, wobei der N(1)–H(n3)–Ph etwa 134° beträgt. Es ergeben sich also isolierte Komplexe mit einer Zusammensetzung, die der Summenformel entspricht.

In Abbildung 40 ist die Struktur in Projektion auf die *ab*-Ebene mit allen Positionen der Fehlordnung dargestellt.

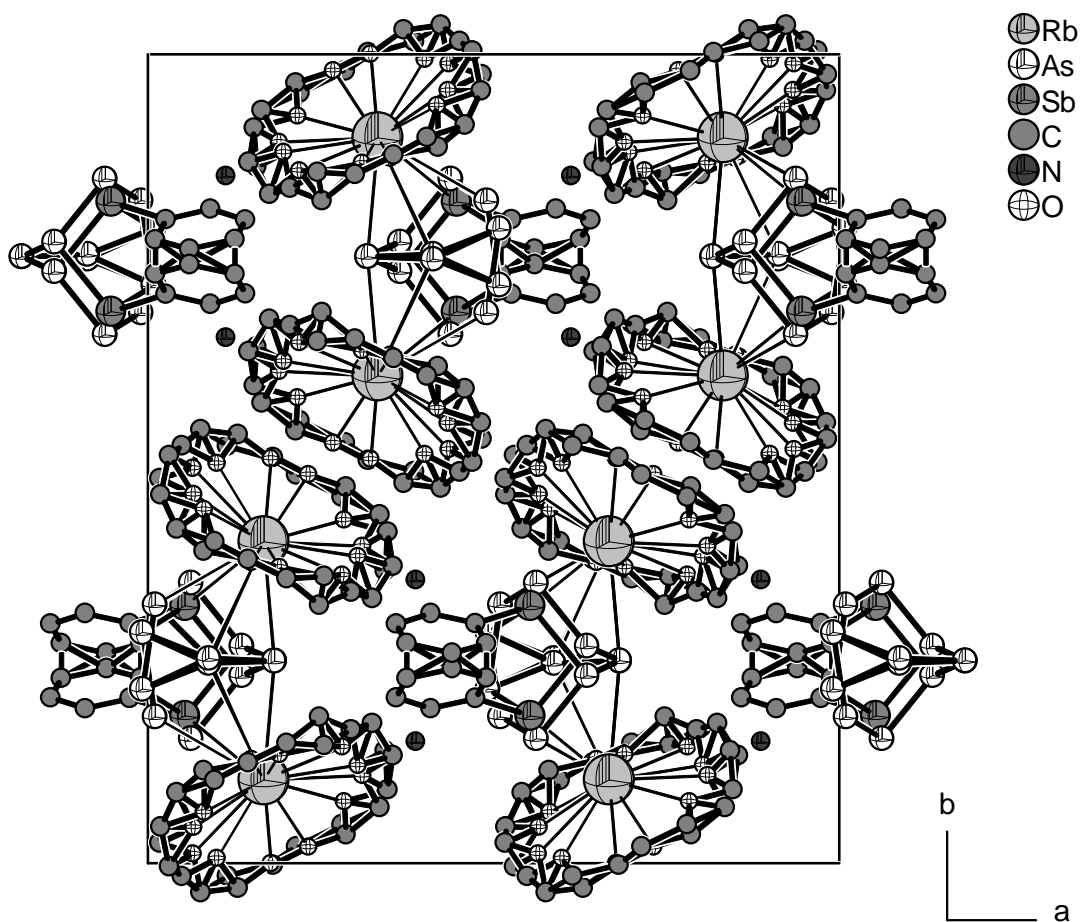


Abbildung 40: Darstellung der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$ als Projektion auf die ab -Ebene.

3.3.4.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$

3.3.4.2.1 Darstellung

Auf eine Mischung von 0.112 g (0.114 mmol) Cs_4As_6 , 0.081 g (0.228 mmol) SbPh_3 und 0.121 g (0.456 mmol) 18-Krone-6 wurden in einem Schlenkrohr etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. Die zunächst grüne und dann orange-rote Lösung wurde bei -40°C für vier Monate gelagert. Neben nicht messbaren orangen Nadeln waren auch rote Plättchen an der Glaswand gewachsen.

An einem geeignet erscheinenden roten Plättchen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.3.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 31 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{84}\text{H}_{169}\text{As}_{12}\text{Cs}_4\text{N}_5\text{O}_{36}\text{Sb}_2^4$
Formelmasse/ g mol^{-1}	3499.44 ¹
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P_c
$a/\text{\AA}$	20.082(1)
$b/\text{\AA}$	14.9927(8)
$c/\text{\AA}$	21.845(1)
$\beta/^\circ$	98.589(9)
$V/\text{\AA}^3$	6503.4(6)
Z	2
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-360
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.8
Belichtungszeit/min	3
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.779
μ/mm^{-1}	4.617
$F(000)$	3398
Kristallgröße/ mm^3	0.30·0.28·0.12
Kristallfarbe	rot
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.01-23.53
h, k, l	-22/22, -16/16, -24/24
Gemessene Reflexe	70924
Unabhängige Reflexe	19298
R_{int}	0.0451
Vollständigkeit gegenüber $\theta/^\circ$	99.9
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.215/0.575
Daten/Restraints/Parameter	19298/365/1371

⁴ Summenformel und Formelmasse in „idealisierter“ Form.

S	1.000
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0459/0.0399
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1010/0.0987
Absolute Struktur Parameter	0.37(1) ⁵
$\rho_{\max}, \rho_{\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.797, -0.799

Tabelle 31: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden nur Reflexe aus dem Auflösungsbereich $0.89\text{--}\infty$ verwendet (SHEL). Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe Pc gelöst. Lösungsversuche in den Raumgruppen $P2/c$ und $P2_1/c$ führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether und der Phenylgruppen wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniak-Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden, so dass die röntgenographisch ermittelte Summenformel $\text{C}_{84}\text{H}_{154}\text{As}_{12}\text{Cs}_4\text{N}_5\text{O}_{36}\text{Sb}_2$ mit einer Formelmasse von $3484.32 \text{ g mol}^{-1}$ ist. An einem Kohlenstoffatom wurden die U_{ij} Komponenten mit Restraints einem isotropen Verhalten angepasst (ISOR). Zudem wurden zwei Kronenethermoleküle mit C–C und C–O Abstandrestraints (SADI) verfeinert, wobei zusätzlich die U_{ij} Komponenten der beteiligten Atome mit Restraints (SIMU) aneinander angeglichen wurden.

Eine Verfeinerung als Inversionszwilling führte zu einem Anteil der Zwillingskomponente von 0.37(1).

3.3.4.2.3 Strukturbeschreibung

Alle Atome der Struktur liegen auf der allgemeinen Position $2a$ der monoklinen Raumgruppe Pc . Die asymmetrische Einheit enthält zwei $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ -Anionen (Anion 1: As(1), Sb(1), As(3), As(4), As(5), As(6), As(7) siehe Abbildung 41; Anion 2: As(8), Sb(2), As(10), As(11), As(12), As(13), As(14) siehe Abbildung 42), zwei daran koordinierende $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexe, zwei $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]^+$ -Sandwichkomplexe sowie fünf Moleküle Kristallammoniak.

Die charakteristischen Werte der beiden Anionen sind $2.41 \text{ \AA}/2.42 \text{ \AA}$ für C_m , $2.36 \text{ \AA}/2.39 \text{ \AA}$ für B_m , $2.49 \text{ \AA}/2.49 \text{ \AA}$ für A_m , $99.3^\circ/99.7^\circ$ für δ_m , $99.9^\circ/99.3^\circ$ für γ_m und $105.3^\circ/105.4^\circ$ für β_m . Für die Höhen H wurden Werte von $3.451(1) \text{ \AA}$ und $3.454(3) \text{ \AA}$ ermittelt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in den Bildunterschriften zu Abbildung 41

⁵ Verfeinert als Inversionszwilling mit entsprechendem Anteil der Zwillingskomponente.

bzw. Abbildung 42 aufgeführt. Dabei fallen besonders die gestauchten Winkel As(4)–As(1)–Sb(1)/As(10)–As(8)–Sb(2) und As(7)–As(5)–Sb(1)/As(13)–As(12)–Sb(2) auf.

Die Sb–C Bindungslänge beträgt in Anion 1 2.15(1) Å und 2.17(1) Å in Anion 2, wobei die Winkel am Antimon bezüglich As(1)/As(8) und As(5)/As(12) 104.1(3)°/106.4(3)° und 94.9(3)°/97.7(3)° betragen. Die Diederwinkel As(1)–Sb(1)–C(1)–C(5), As(1)–Sb(1)–C(1)–C(6), As(5)–Sb(1)–C(1)–C(5) und As(5)–Sb(1)–C(1)–C(6) in Anion 1 betragen etwa 54°, –126°, –45° und 134°, während die entsprechenden Diederwinkel in Anion 2 140°, –35°, 65° und –119° betragen. Der Phenylsubstituent in Anion 1 ist damit um 31° gegenüber der basalen Grundfläche des Anions verdreht. In Anion 2 beträgt diese Verdrehung nur 17°.

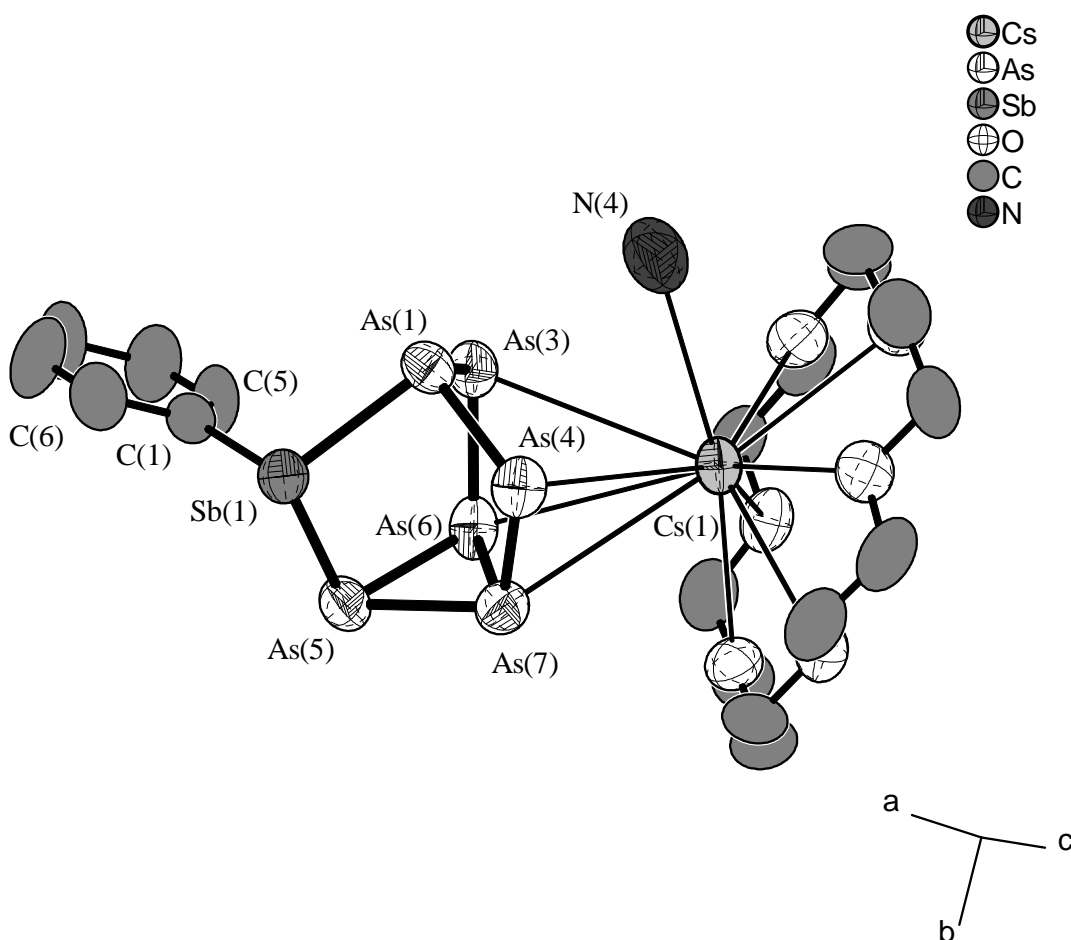


Abbildung 41: Darstellung der Koordinationssphären von Anion 1 und Cs(1) in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)–As(3) 2.398(2), As(1)–As(4) 2.415(2), As(1)–Sb(1) 2.634(1), Sb(1)–As(5) 2.592(1), As(3)–As(6) 2.349(2), As(4)–As(7) 2.379(2), As(5)–As(7) 2.468(1), As(5)–As(6) 2.493(2), As(6)–As(7) 2.495(2); As(3)–As(1)–As(4) 104.81(5), As(3)–As(1)–Sb(1) 103.55(4), As(4)–As(1)–Sb(1) 89.43(5), As(5)–Sb(1)–As(1) 97.83(4), As(6)–As(3)–As(1) 100.95(5), As(7)–As(4)–As(1) 100.83(5), As(7)–As(5)–Sb(1) 95.96(5), As(6)–As(5)–Sb(1) 104.26(5), As(3)–As(6)–As(5) 109.69(5), As(3)–As(6)–As(7) 107.17(5), As(4)–As(7)–As(5) 109.48(5), As(4)–As(7)–As(6) 105.22(5), As(7)–As(5)–As(6) 60.39(4), As(5)–As(6)–As(7) 59.30(4), As(5)–As(7)–As(6) 60.31(4)

Anion 1 wird von einem Cäsiumkation (Cs(1)) η^4 -artig an den Arsenatomen As(3), As(4), As(6) und As(7) koordiniert. Die Cs–As Abstände betragen dabei 3.916(1) Å, 3.897(1) Å, 3.863(1) Å und 3.888(1) Å. Wegen einer weiteren koordinativen Bindung des Cs(1) an das Ammoniakmolekül N(4) (3.64(1) Å) sind hier die Cs–As Abstände zu den formal negativ geladenen Arsenatomen länger als die zu den Arsenatomen der Basisfläche. Zusätzlich wird das Cäsiumkation Cs(1) noch von einem Kronenethermolekül koordiniert. Die Cs–O Abstände liegen dabei zwischen 3.070(7) Å und 3.346(7) Å, wobei das Kation um 1.507(3) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt ist.

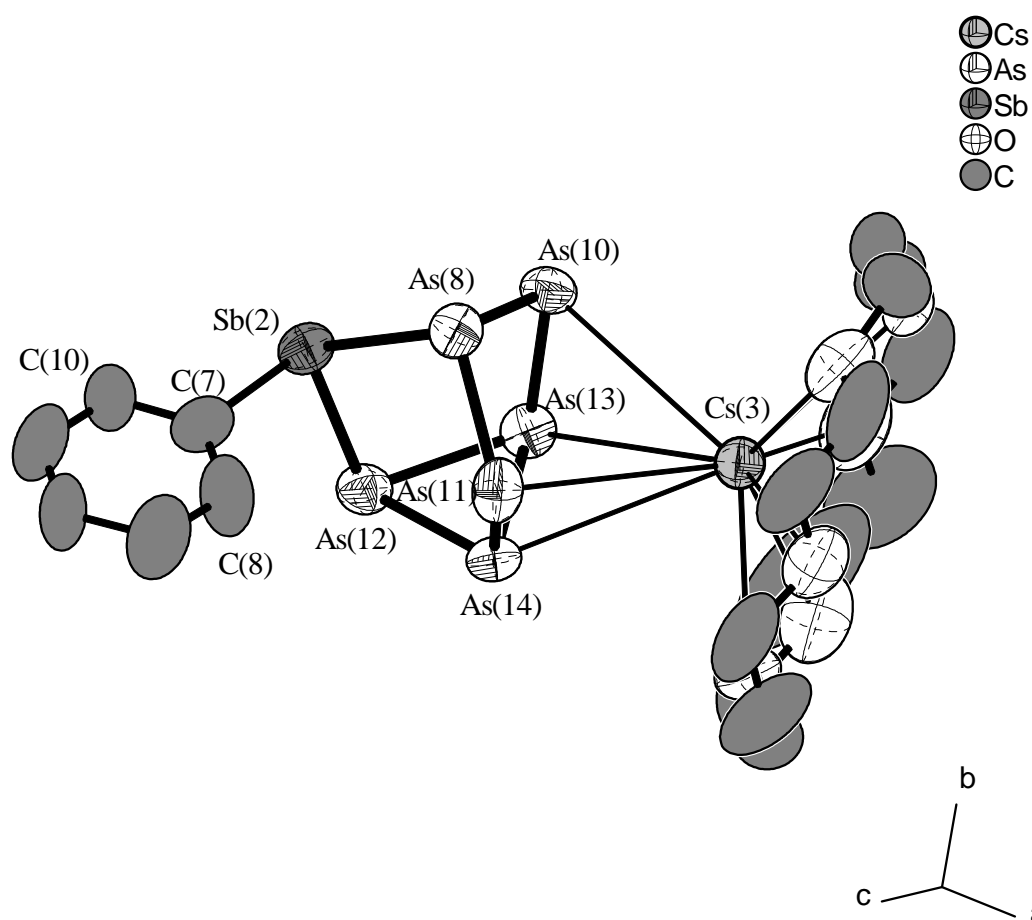


Abbildung 42: Darstellung der Koordinationssphären von Anion 2 und Cs(3) in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(8)–As(11) 2.406(2), As(8)–As(10) 2.427(1), As(8)–Sb(2) 2.626(1), Sb(2)–As(12) 2.594(1), As(10)–As(13) 2.399(2), As(11)–As(14) 2.375(2), As(12)–As(14) 2.475(1), As(12)–As(13) 2.487(1), As(13)–As(14) 2.497(2); As(11)–As(8)–As(10) 105.84(5), As(11)–As(8)–Sb(2) 103.79(5), As(10)–As(8)–Sb(2) 89.61(4), As(12)–Sb(2)–As(8) 97.75(4), As(13)–As(10)–As(8) 100.03(5), As(14)–As(11)–As(8) 100.22(5), As(14)–As(12)–Sb(2) 104.52(5), As(13)–As(12)–Sb(2) 96.23(4), As(10)–As(13)–As(12) 108.86(5), As(10)–As(13)–As(14) 106.12(5), As(11)–As(14)–As(12) 109.87(5), As(11)–As(14)–As(13) 106.95(5), As(14)–As(12)–As(13) 60.44(4), As(12)–As(13)–As(14) 59.55(4), As(12)–As(14)–As(13) 60.01(4)

Anion 2 wird ebenfalls η^4 -artig von einem Cäsiumkation (Cs(3)) koordiniert. Die Cs–As Abstände zu den Arsenatomen As(10), As(11), As(13) und As(14) betragen dabei 3.821(1) Å, 3.741(1) Å, 3.863(1) Å und 3.825(1) Å. Durch zusätzliche Koordination des Kations mit einem Molekül 18-Krone-6 (Cs–O: 3.070(7) Å bis 3.346(7) Å) wird seine Koordinationszahl auf insgesamt zehn erhöht. Die Auslenkung aus der Kronenetherebene beträgt für Cs(3) 1.355(4) Å.

Die beiden restlichen Cäsiumkationen Cs(2) und Cs(4) bilden mit je zwei Kronenethermolekülen $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Sandwichkomplexe (siehe Abbildung 43).

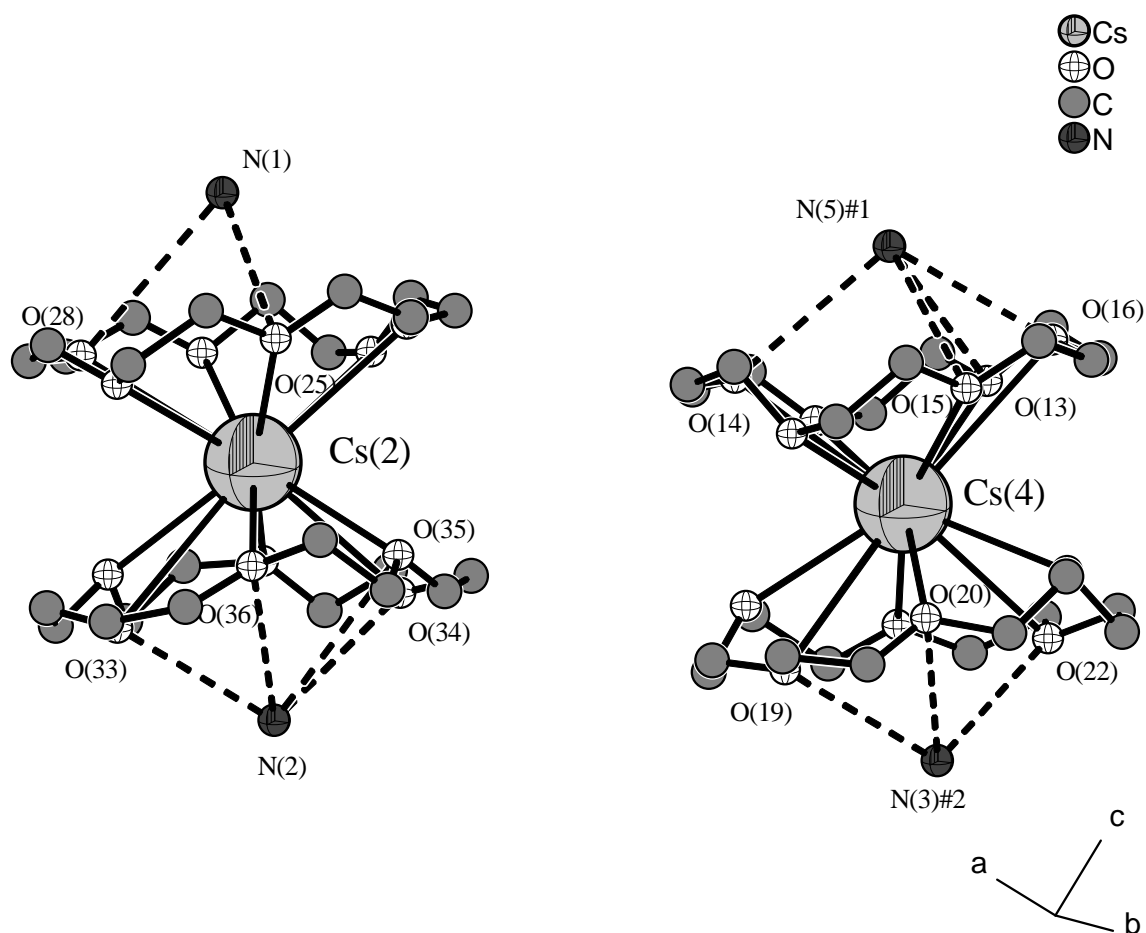


Abbildung 43: Darstellung der beiden $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2]^+$ -Sandwichkomplexe in $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})_2](\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ mit möglichen Positionen von H-Brücken. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Symmetrieoperationen: #1 $x, -y+2, z+1/2$; #2 $x, -y+3, z+1/2$

Cs(2) wird dabei im Abstand von 3.15(2) Å bis 3.69(1) Å von insgesamt zwölf Sauerstoffatomen zweier Kronenether koordiniert. Es befindet sich dabei relativ mittig (Auslenkung 1.84(1) Å und 1.93(1) Å) zwischen den beiden nahezu parallel ($<2^\circ$ verkippt) ausgerichteten 18-Krone-6-Molekülen. Für die Koordination von Cs(4) ergibt sich ein recht ähnliches Bild. Die Cs–O Abstände liegen zwischen 3.142(8) Å und 3.67(1) Å, die

Auslenkungen betragen 1.882(4) Å und 1.925(4) Å, die beiden Kronenether sind um weniger als 5° verkippt.

Obwohl für die Ammoniakmoleküle keine Wasserstoffatome lokalisiert werden konnten ist das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken offensichtlich (siehe Abbildung 43), wobei hierfür N–O Abstände von 3.1 Å bis 3.7 Å berücksichtigt wurden. Diese möglichen H-Brücken sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

$d(D\cdots A)/\text{\AA}$	$D\cdots A$
3.66(2)	N(1)⋯O(25)
3.63(3)	N(1)⋯O(28)
3.11(1)	N(2)⋯O(33)
3.31(2)	N(2)⋯O(34)
3.68(3)	N(2)⋯O(35)
3.56(3)	N(2)⋯O(36)
3.61(1)	N(5)#1⋯O(13)
3.34(1)	N(5)#1⋯O(14)
3.68(1)	N(5)#1⋯O(15)
3.08(1)	N(5)#1⋯O(16)
3.16(1)	N(3)#2⋯O(19)
3.52(2)	N(3)#2⋯O(20)
3.15(1)	N(3)#2⋯O(22)

Tabelle 32: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Symmetrieoperationen: #1 $x, -y+2, z+1/2$; #2 $x, -y+3, z+1/2$

In Abbildung 44 wird ein Überblick über die Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ gegeben.

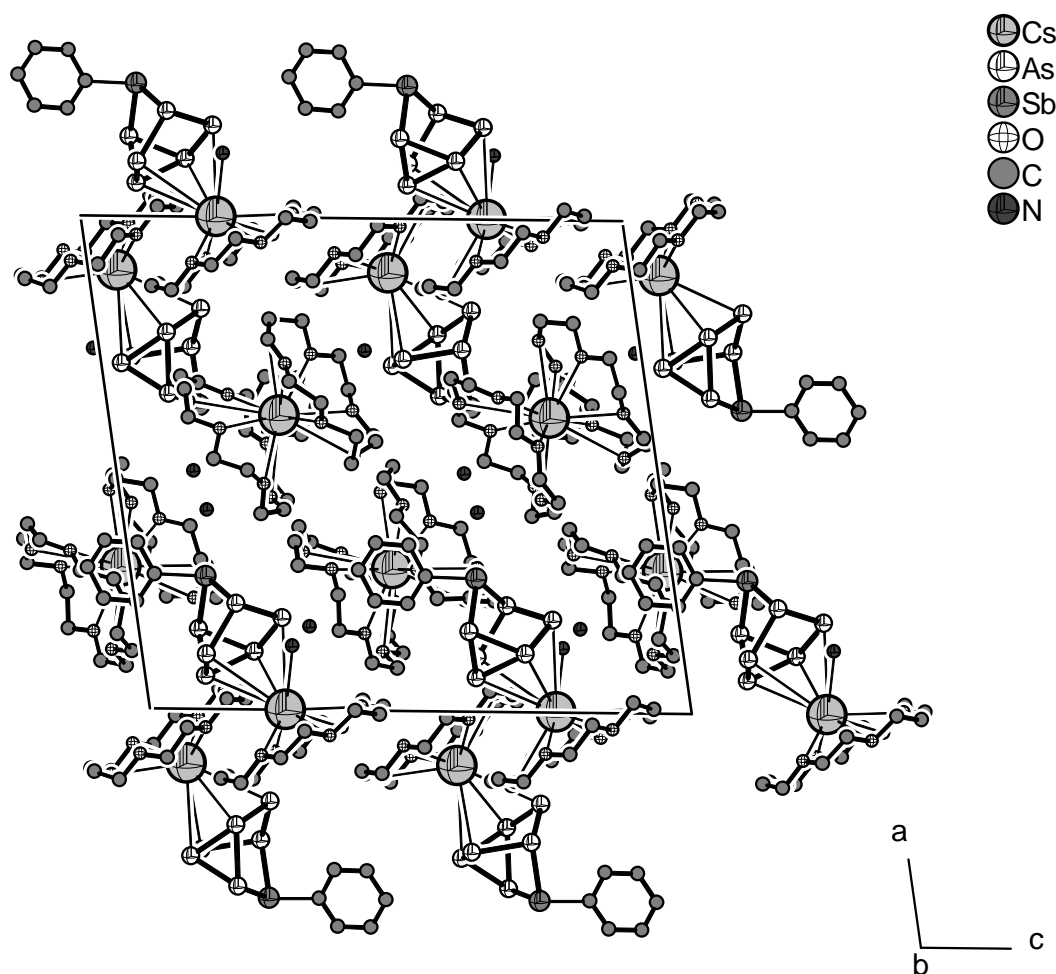


Abbildung 44: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ als Projektion auf die ac -Ebene ohne Wasserstoffatome.

3.3.4.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die beiden Verbindungen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$ und $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ mit den phenylsubstituierten Heptapniktid Anionen $[\text{As}_6\text{SbPh}]^-$ konnten jeweils durch Reaktion von As_6^{4-} Anionen mit SbPh_3 im Verhältnis 1:2 bei Anwesenheit von 18-Krone-6 in flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Obwohl als Nebenprodukt (zumindest für die Rubidiumverbindung) SbPh_2^- Anionen sicher nachgewiesen werden konnten, kann keine vollständige Reaktionsgleichung, sondern nur die fragmentarische Gleichung 4 formuliert werden.

Gleichung 4:



Ohne ASbPh_2 als Nebenprodukt könnte zumindest die ausgeglichene Gleichung 5 formuliert werden.

Gleichung 5:

Die Abmessungen der Anionen selbst weichen wegen der Substitution eines zweibindigen Arsenatoms durch eine SbPh-Gruppe deutlich von der in reinem As_7^{3-} beobachteten ab. So sind die Höhen in den $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ -Anionen aufgrund des größeren Kovalenzradius des Antimons mit durchschnittlich 3.45 Å deutlich größer als in reinem As_7^{3-} . Dieser Effekt wird sicherlich noch durch den Phenylsubstituenten verstärkt. Untereinander sind die Anionen dagegen sehr ähnlich. Wie auch schon für das $[\text{As}_7\text{Me}]^{2-}$ oder das $[(\text{PhCH}_2)_2\text{As}_7]^-$ Anion [42] beobachtet, führt der sterische Anspruch des Phenylsubstituenten zu einer Kompression der Winkel an As(1/8) und As(5/12) auf der dem Phenylrest abgewandten Seite. Die Sb–C Bindungslänge mit durchschnittlich 2.17 Å liegen im typischen Bereich für Bindungen solcher Art [58,125]. Die As–Sb Bindungslängen im Bereich von 2.59 Å bis 2.64 Å und sind damit in etwa mit den in $\text{Sb}_4(\text{AsSi}(i\text{Pr})_3)_4$ gefundenen von 2.61 Å vergleichbar [126], während die in der Koordinationsverbindung $[\text{Sb}_2\text{Cl}_6(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2)]$ ermittelten Abstände mit 2.66 Å etwas länger sind [127]. Sie liegen damit genau zwischen den Bindungslängen wie sie in reinem As_7^{3-} (2.36 Å–2.42 Å) und Sb_7^{3-} (2.75 Å–2.79 Å) für die Bindungen des Typs *B* und *C* auftreten.

3.4 Oligomere $(As_7)_n^{x-}$

3.4.1 Einführung

Ausgehend von monomeren Pn_7^{3-} - oder Pn_{11}^{3-} -Anionen lassen sich durch Verknüpfung über zwei zweibindige Pnikogenatome oligomere Anionen $(Pn_7)_n^{x-}$ erhalten. Dabei sind aber, anders als auf dem Gebiet der Nonagermanide [33-36], nur sehr wenige Beispiele bekannt. So sind in der Literatur bisher lediglich zwei Pn_{22}^{4-} -Anionen (Dimer aus Pn_{11}^{3-}) in $(NEtMe_3)_4P_{22} \cdot 2 NH_3$ [37] und $[Rb(2,2,2-crypt)]As_{22} \cdot 4DMF$ [38] und ein Pn_{14}^{4-} (Dimer aus Pn_7^{3-}) in $Na_4P_{14} \cdot 6en$ [128] bekannt. Andere oligomere oder polymere Polyphosphid Anionen wie P_{21}^{3-} [39], formal ein Trimer eines P_7 , weisen eine viel stärker kondensierte Struktur auf.

3.4.2 As_{14}^{4-}

3.4.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[Rb(18-Krone-6)]_4As_{14} \cdot 6NH_3$

3.4.2.1.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.031 g (0.039 mmol) Rb_4As_6 , 0.014 g (0.039 mmol) $SbPh_3$ und 0.041 g (0.156 mmol) 18-Krone-6 zusammengegeben und darauf etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. Die gelblich grüne Lösung wurde bei $-40^\circ C$ für sechs Monate gelagert. In der nun orange-roten Lösung hatten sich in der Zwischenzeit rote Kristalle gebildet.

An einem geeignet erscheinenden Exemplar wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.4.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 33 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[Rb(18-Krone-6)]_4As_{14} \cdot 6NH_3$.

Summenformel	$C_{48}H_{114}As_{14}N_6O_{24}Rb_4$
Formelmasse/ $g\cdot mol^{-1}$	2550.21
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	10.415(1)
$b/\text{\AA}$	17.291(1)
$c/\text{\AA}$	25.573(2)
$\beta/^\circ$	100.64(1)
$V/\text{\AA}^3$	4526.2(6)
Z	2
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-233.1
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.9
Belichtungszeit/min	22

$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.871
μ/mm^{-1}	7.291
F(000)	2492
Kristallgröße/ mm^3	0.24·0.08·0.08
Kristallfarbe	rot
Kristallform	blockförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.00-25.69
h, k, l	-12/12, -21/21, -31/31
Gemessene Reflexe	41318
Unabhängige Reflexe	8803
R_{int}	0.0643
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.4
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.249/0.558
Daten/Restraints/Parameter	8803/6/493
S	0.806
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0541/0.0284
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0564/0.0529
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.452, -0.413

Tabelle 33: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Alle Kronenether-Wasserstoffatome wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und mit Abstandrestraints (SADI) isotrop verfeinert.

3.4.2.1.3 Strukturbeschreibung

$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$ enthält das As_{14}^{4-} -Anion, welches als ein Dimer eines As_7^{3-} -Anions aufgefasst werden kann, wobei die beiden Monomere über eine Bindung zwischen zwei ursprünglich zweibindigen Arsenatomen verknüpft sind (siehe Abbildung 45). Es wird von lediglich sieben kristallographisch unabhängigen Arsenatomen aufgebaut. Ein Inversionszentrum (spezielle Lage $2b$ der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$) im Zentrum der verknüpfenden Bindung komplettiert das Anion. Alle Atome liegen aber auf der allgemeinen Lage $4e$. Daneben liegen in der asymmetrischen Einheit noch zwei von 18-Krone-6 koordinierte Rubidiumkationen und drei Moleküle Ammoniak vor.

Die charakteristischen Werte für das Anion betragen im einzelnen 2.424 \AA für C_m , 2.384 \AA für B_m , 2.491 \AA für A_m , 100.6° für δ_m , 99.6° für γ_m und 104.9° für β_m . Für die Höhe H wurde ein Wert von $3.3728(8) \text{ \AA}$ ermittelt, was einen Quotienten $Q = H/A_m$ von 1.35 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 45 aufgeführt.

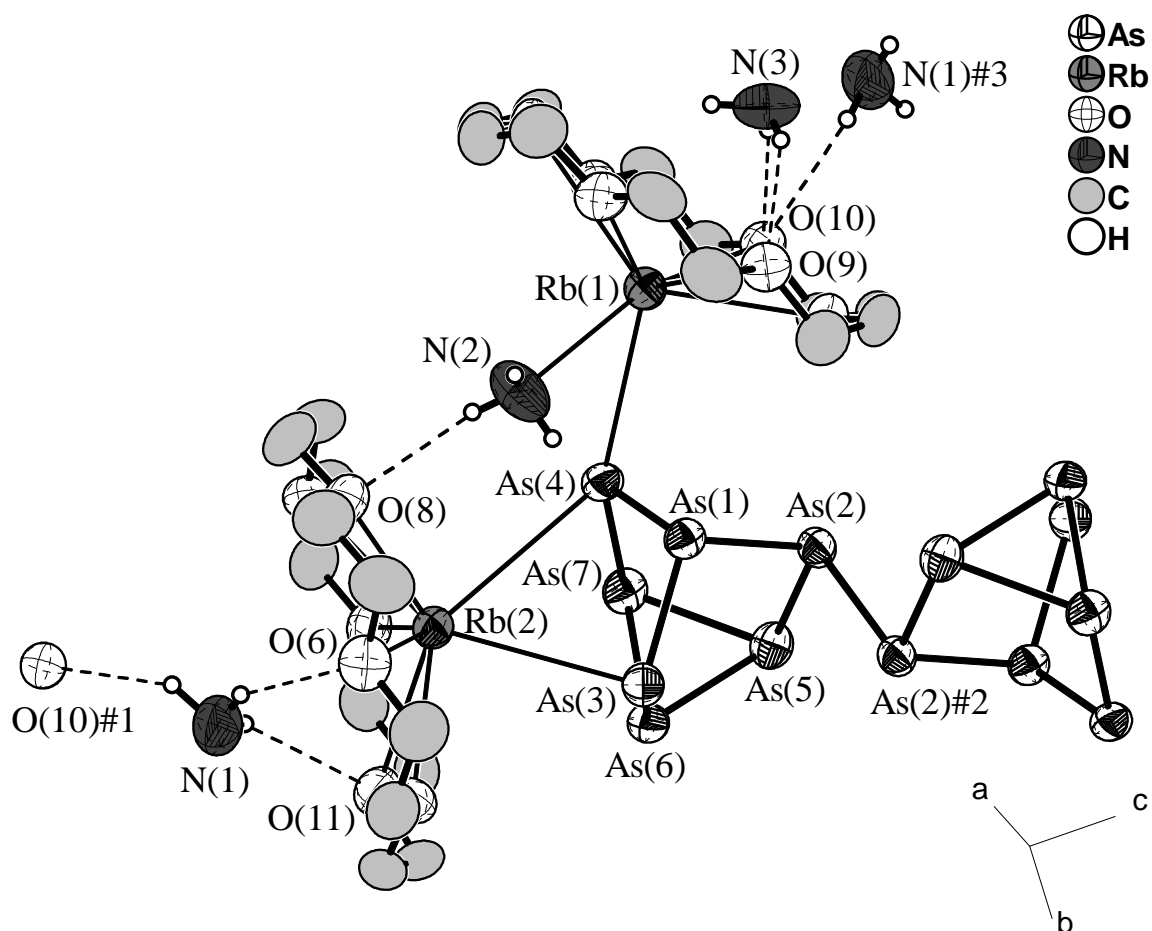


Abbildung 45: Darstellung des zentralen molekularen Komplexes und der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(2)–As(2)#1 2.4676(9), As(1)–As(3) 2.3945(7), As(1)–As(4) 2.4126(7), As(1)–As(2) 2.4645(6), As(2)–As(5) 2.4181(7), As(3)–As(6) 2.3552(7), As(4)–As(7) 2.3787(7), As(5)–As(6) 2.4843(7), As(5)–As(7) 2.4843(6), As(6)–As(7) 2.5053(7); As(5)–As(2)–As(2)#2 94.38(3), As(1)–As(2)–As(2)#2 100.87(3), As(3)–As(1)–As(4) 105.55(2), As(3)–As(1)–As(2) 102.68(2), As(4)–As(1)–As(2) 93.56(2), As(5)–As(2)–As(1) 100.02(2), As(6)–As(3)–As(1) 99.00(2), As(7)–As(4)–As(1) 99.71(2), As(2)–As(5)–As(6) 105.16(2), As(2)–As(5)–As(7) 99.45(2), As(3)–As(6)–As(5) 106.24(2), As(3)–As(6)–As(7) 108.03(2), As(4)–As(7)–As(5) 106.27(2), As(4)–As(7)–As(6) 104.42(2), As(6)–As(5)–As(7) 60.56(2), As(5)–As(6)–As(7) 59.72(2), As(5)–As(7)–As(6) 59.72(2)

Symmetrieoperationen: #1 $x, -y+0.5, z-0.5$; #2 $-x+1, -y+1, -z+1$, #3 $x, -y+0.5, z+0.5$

Jedes As_7 -Fragment des Anions wird von zwei Rubidiumkationen koordiniert. Rb(2) koordiniert dabei η^2 -artig an den formal negativ geladenen Arsenatomen As(3) und As(4), wobei die Abstände 3.5330(6) Å und 3.6905(7) Å betragen. Rb(1) hingegen bildet nur einen koordinativen Kontakt zum Anion über das Arsenatom As(4) mit einem Abstand von 3.5799(7) Å aus. Jedes As_{14}^{4-} -Anion wird damit von insgesamt vier Rubidiumkationen koordiniert.

Jedes Kation wird darüber hinaus noch von je einem Molekül 18-Krone-6 koordiniert. Die Rb–O Abstände betragen für Rb(1) 2.896(3) Å bis 3.147(3) Å und für Rb(2) 2.913(3) Å bis 3.171(3) Å. Für die Auslenkung aus der Kronenetherebene wurde für Rb(1) ein Wert von 1.183(1) Å und für Rb(2) ein Wert von 1.148(1) Å ermittelt. Ammoniakmolekül N(2) komplettiert die Koordinationssphäre von Rb(1), wobei der Rb–N Abstand 3.010(5) Å beträgt. Insgesamt ergeben sich damit neutrale, molekulare [Rb(18-Krone-6)(NH₃)]₂[Rb(18-Krone-6)]₂As₁₄-Komplexe.

N(2) und die beiden restlichen Ammoniakmoleküle N(1) und N(3) sind über N–H[⋯]O Wasserstoffbrückenbindungen an die Kronenether gebunden. Die H-Brücken der Verbindung wurden nach den Kriterien $d(\text{H}^{\cdots}\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ Å}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind in Tabelle 34 zusammengestellt.

$d(\text{D–H})/\text{Å}$	$d(\text{H}^{\cdots}\text{A})/\text{Å}$	$d(\text{D}^{\cdots}\text{A})/\text{Å}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D–H [⋯] A	H [⋯] A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.97(6)	2.38(6)	3.222(6)	145(6)	N(1)–H(1AN) [⋯] O(10)#1	13
0.84(6)	2.65(6)	3.413(8)	152(7)	N(1)–H(1BN) [⋯] O(6)	3
0.86(6)	2.73(7)	3.480(7)	147(8)	N(1)–H(1CN) [⋯] O(11)	0
0.78(6)	2.69(7)	3.457(6)	168(9)	N(3)–H(3CN) [⋯] O(10)	1
0.86(5)	2.49(6)	3.293(7)	156(6)	N(3)–H(3AN) [⋯] O(9)	8
0.81(6)	2.46(6)	3.268(7)	171(5)	N(2)–H(2BN) [⋯] O(8)	10

Tabelle 34: Wasserstoffbrückenbindungen in [Rb(18-Krone-6)]₄As₁₄ · 6NH₃. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #1 x, –y+1/2, z–1/2

Durch diese Wechselwirkungen werden die molekularen Einheiten zu zickzack-gefalteten Schichten parallel zur *ac*-Ebene verbunden, wie in Abbildung 46 dargestellt ist.

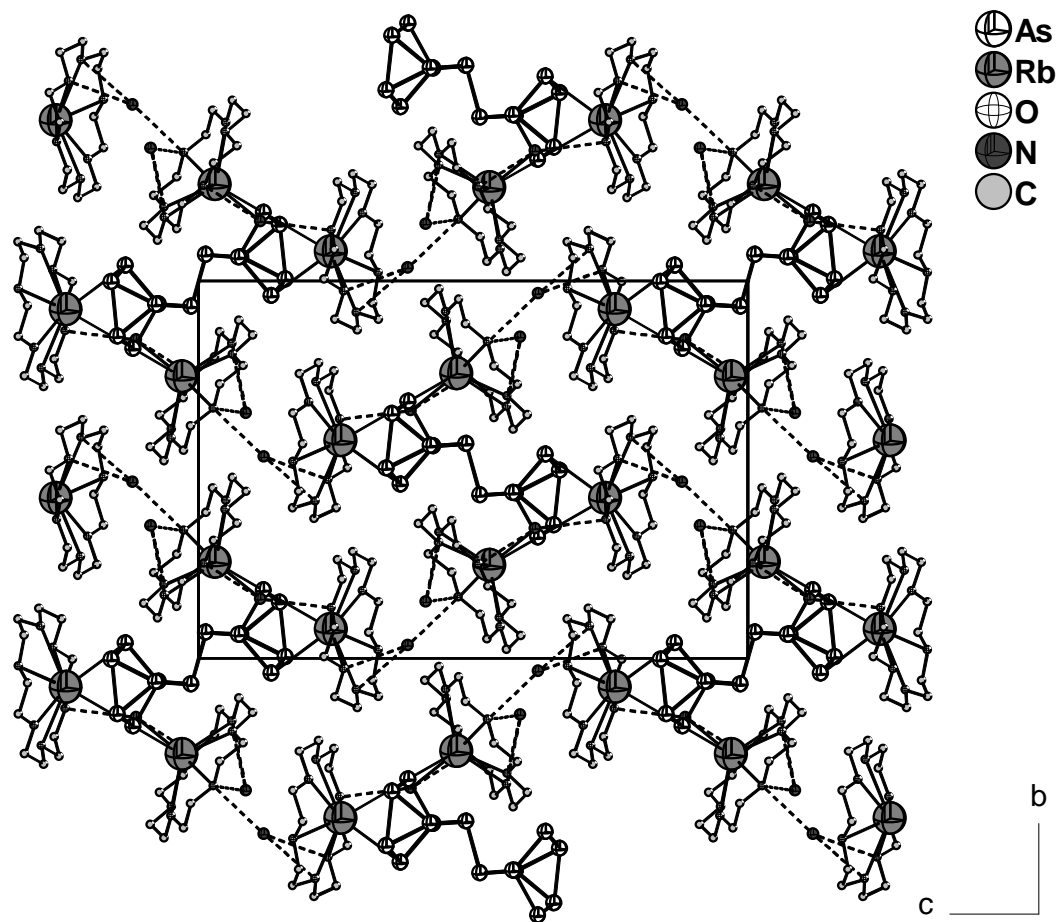


Abbildung 46: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$ als Projektion auf die bc -Ebene. Die H-Brücken sind stellvertretend als gestrichelte Linien zwischen den beteiligten N und O Atomen eingezeichnet.

3.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Das As_{14}^{4-} -Anion weicht in seinen Abmessungen in einigen Bereichen von den in As_7^{3-} beobachteten ab, was durch die zusätzliche Bindung zwischen den beiden Monomeren verursacht wird. Diese Bindung zwischen zwei dreibindigen Arsenatomen ist mit rund 2.47 Å deutlich kürzer als der Mittelwert der Bindungen in den Basisflächen von As_7^{3-} (2.52 Å, auch zwischen dreibindigen Arsenatomen). Dagegen zeigt dieser Wert eine gute Übereinstimmung mit den Abständen zwischen den dreibindigen apikalen und dreibindigen äquatorialen Arsenatomen in As_{11}^{3-} -Anionen (2.46 Å) [23,24,103,116,129], was wahrscheinlich in den ähnlichen Bindungswinkeln begründet ist. Diese Winkel nehmen innerhalb der dreieckigen Grundfläche der As_7^{3-} -Anionen Werte von rund 60° an, betragen aber etwa 94° und 101° am As(2) des As_{14}^{4-} , was den in As_{11}^{3-} -Anionen ermittelten Werten von 101°–105° deutlich näher kommt. Aufgrund der zusätzlichen Bindung an As(2) ist die Bindung As(1)–As(2) gegenüber den Bindungen As(1)–As(3)/As(4) deutlich aufgeweitet. Die Bindung mit rund 2.46 Å entspricht damit in ihrer Länge der Bindung zwischen den beiden As_7 -Monomeren, was den elementaren Zusammenhang zwischen Bindigkeit und Bindungslängen nochmals eindrücklich vor Augen führt. Ähnliches gilt auch für die Bindungen des Typs *B*, wo für As(2)–As(5) eine Verlängerung auf etwa 2.42 Å ermittelt wurde. Die Durchschnittswerte A_m , B_m und C_m (rund 2.49 Å, 2.38 Å und 2.42 Å) zeigen nur eine schwache Tendenz die Reihenfolge von $A > C > B$ (für rein ionische Systeme) nach $A > B > C$ (für rein kovalente Systeme) zu verändern, da nur B_m leicht von 2.36 Å nach 2.38 Å anwächst. Die leichten Bindungsverkürzungen innerhalb der Basis auf einen Wert für A_m von rund 2.49 Å passen sich sehr gut in die Beobachtungen, die für die Systeme Pn_7^{3-} ($A_m = 2.52$ Å), As_7R_2^- ($A_m = 2.44$ Å/2.22 Å) [42] und As_7R_3 ($A_m = 2.44$ Å) [122] gemacht wurden, ein. Weiterhin vergrößert sich die Höhe auf rund 3.37 Å gegenüber 3.34 Å für As_7^{3-} -Anionen, was einen ebenfalls erhöhten Quotienten Q von 1.35 zur Folge hat. Dieser passt sehr gut zu den für $\text{As}_7\text{Me}^{2-}$ und As_7H^{2-} ermittelten Werten von 1.36, zumal er zudem noch genau zwischen den Werten für As_7^{3-} Anionen (1.32) und dem des $[(\text{PhCH}_2)_2\text{As}_7]^-$ Anions (1.39) liegt. Die ebenfalls wie schon bei den anderen Substituenten tragenden Pn_7 beobachtete Kompression der Winkel As(4)–As(1)–As(2) und As(2)–As(5)–As(7) kann auf den sterischen Anspruch des zweiten As_7 -Fragments zurückgeführt werden.

Insgesamt ist das hier beschriebene As_{14}^{4-} -Anion dem P_{14}^{4-} -Anion aus $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{P}_{14} \cdot \text{NH}_3$ [130,131] völlig analog, da alles hier gesagte auch für das P_{14}^{4-} -Anion gilt.

3.5 Undecapniktide Pn_{11}^{3-}

3.5.1 Einführung

Die neben den Pn_7^{3-} -Anionen bekanntesten Anionen aus der Gruppe der Polypniktide sind die trishomocubananaloge [15] Pn_{11}^{3-} -Anion. Dabei ist über die Pn_{11}^{3-} -Anionen, vor allem mit $Pn = As, Sb$, weit weniger bekannt als über die Pn_7^{3-} -Anionen. P_{11}^{3-} -Anionen finden sich in binären Phosphiden wie A_3P_{11} ($A = Na, K, Rb, Cs$) [132] wie auch in den Ammoniakaten $[NEt_3Me]_2CsP_{11} \cdot 5NH_3$ [133], $Cs_3P_{11} \cdot 3NH_3$ [134] oder $[Li(NH_3)_4]_3P_{11} \cdot 5NH_3$ [135], die ausgehend von den binären Phosphiden durch Lösen in flüssigem Ammoniak mit vollständigem oder teilweisen Ionenaustausch synthetisiert werden können. Weiterhin können solvatisierte P_{11}^{3-} -Anionen zu HP_{11}^{2-} -Anionen protoniert werden [136]. $(i\text{-}Pr)_3P_{11}$ [137] and $(SiMe_3)_3P_{11}$ [138] sind Beispiele für substituierte Undecaphosphide. Undecaarsenidanionen finden sich in den binären Alkalimetall-Arsen Verbindungen A_3As_{11} [78,132]. Über das erste isolierte As_{11}^{3-} wurde 1980 von Belin in der Struktur von $[K(2,2,2\text{-}crypt)]_3As_{11}$ [139] berichtet, welches durch Extraktion eines Feststoffes der nominellen Zusammensetzung KAs_2 mit en erhalten wurde. Später konnte in dieser Gruppe auch das einfach mit Te substituierte $As_{11}Te^{3-}$ -Anion synthetisiert werden [44]. Ein dimeres As_{22}^{4-} Anion in $[Rb(2,2,2\text{-}crypt)]_4As_{22} \cdot 4DMF$ [38] wurde durch Reaktion von Rb_3As_7 mit $Fe_2(CO)_9$ in en und Rekristallisation der erhaltenen Kristalle aus DMF erhalten werden. Noch weniger ist bisher über Undecaantimonide bekannt, wo $[Na(2,2,2\text{-}crypt)]_3Sb_{11}$ [140] als einziges Beispiel genannt werden kann.

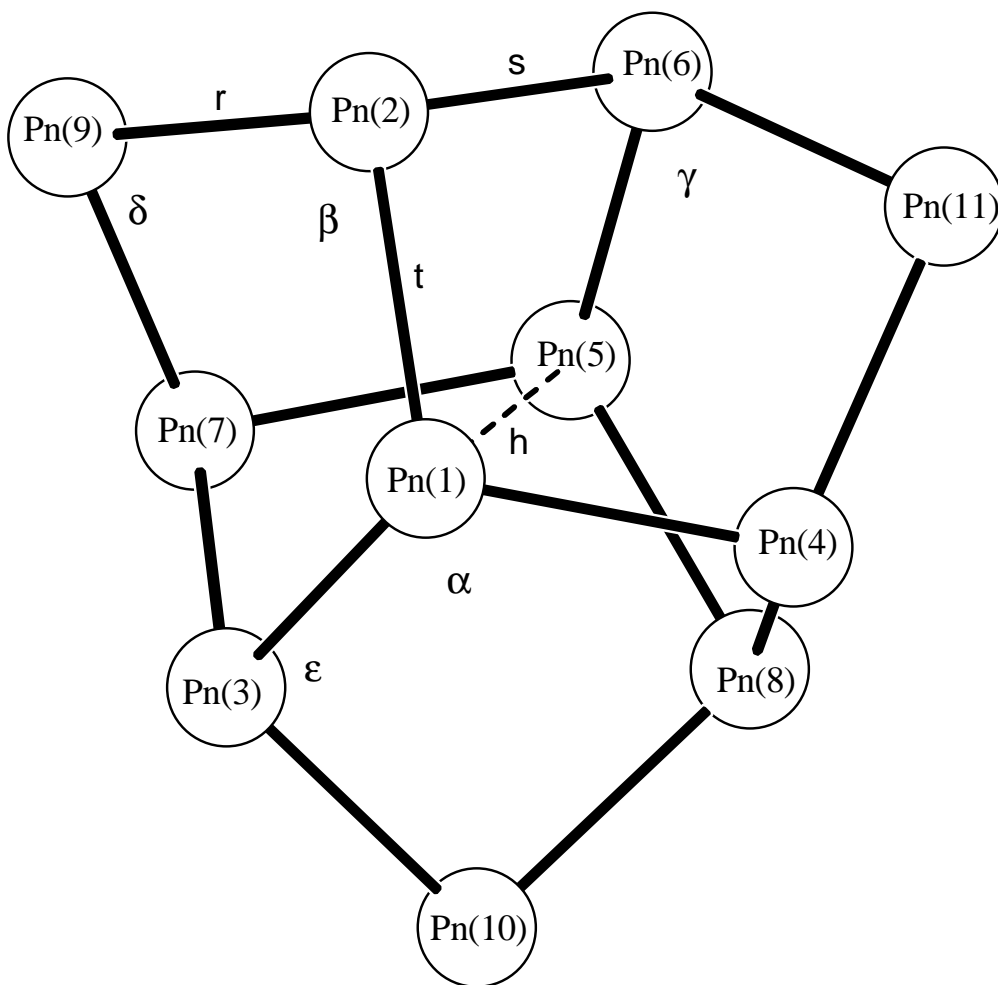


Abbildung 47: Schematische Darstellung eines Pn_{11}^{3-} -Anions.

Die Pn_{11}^{3-} -Anionen (siehe Abbildung 47), die aufgrund ihrer Form auch Ufosan genannt werden [141], bestehen aus acht dreibindigen und drei zweibindigen Atomen, die sechs kondensierte fünfgliedrige Ringe bilden. Im Idealfall weisen sie D_3 Punktsymmetrie auf.

Wie in Abbildung 47 gezeigt unterscheidet man drei unterschiedliche Arten von Bindungen und fünf Arten von Winkeln. Die Bindungen werden mit t , zwischen dem apikalen(basalen) dreibindigen Atom auf der (pseudo) dreizähligen Drehachse und den äquatorialen dreibindigen Atomen, r , zwischen diesen äquatorialen Atomen und den zweibindigen, formal negativ geladenen Atomen, und s , zwischen zwei dreibindigen äquatorialen Atomen, bezeichnet. Die unterschiedlichen Winkel heißen α , am apikalen(basalen) Atom zwischen zwei Bindungen des Typs t , β , an den äquatorialen dreibindigen Atomen zwischen t und r , γ , ebenfalls an den äquatorialen dreibindigen Atomen aber zwischen t und s , δ , an den zweibindigen Atomen, und ϵ , an äquatorialen dreibindigen Atomen zwischen r und s . Bei allen Pn_{11}^{3-} zeigt sich dabei die Abfolge $t > s > r$ und $\delta < \epsilon < \gamma < \alpha < \beta$.

3.5.2 Undecaarsenide As_{11}^{3-}

3.5.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$

3.5.2.1.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.250 g (0.204 mmol) $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ und 0.162 g (0.613 mmol) 18-Krone-6 zusammengefügt. Nachdem auf die Edukte etwa 20 ml Ammoniak kondensiert worden war, wurde die entstandene orange-rote Lösung bei -40°C für eine Woche gelagert. In dieser Zeit hatten sich dunkelrote, plättchenförmige Kristalle gebildet.

3.5.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 35 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{As}_{11}\text{Cs}_3\text{N}_8\text{O}_{12}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1887.75
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	20.009(3)
$b/\text{\AA}$	17.024(1)
$c/\text{\AA}$	19.838(2)
$\beta/^\circ$	119.732(9)
$V/\text{\AA}^3$	5868(1)
Z	4
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-210
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.7
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.137
μ/mm^{-1}	8.059
F(000)	3583
Kristallgröße/ mm^3	0.20·0.20·0.10
Kristallfarbe	rot
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.34-25.99
h, k, l	-24/24, -20/19, -24/24
Gemessene Reflexe	23715
Unabhängige Reflexe	5499
R_{int}	0.1115
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	95.3
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.1978/0.4472
Daten/Restraints/Parameter	5499/0/279
S	0.993
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0464/0.0383
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0919/0.0859
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.854, -1.308

Tabelle 35: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $C2/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Alle Wasserstoffatome wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert.

3.5.2.1.3 Strukturbeschreibung

Das As_{11}^{3-} -Anion in der Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ besteht aus nur sechs symmetrieunabhängigen Arsenatomen, da eines der Arsenatome (As(5)) und das Zentrum des Anions auf der zweizähligen kristallographischen Achse der Raumgruppe $C2/c$ liegen (spezielle Lage $4e$), welche das Anion durch Symmetrie vervollständigt. Alle anderen Atome liegen auf der allgemeinen Lage $8f$, wobei die Position von Cs(2) nur halb besetzt ist.

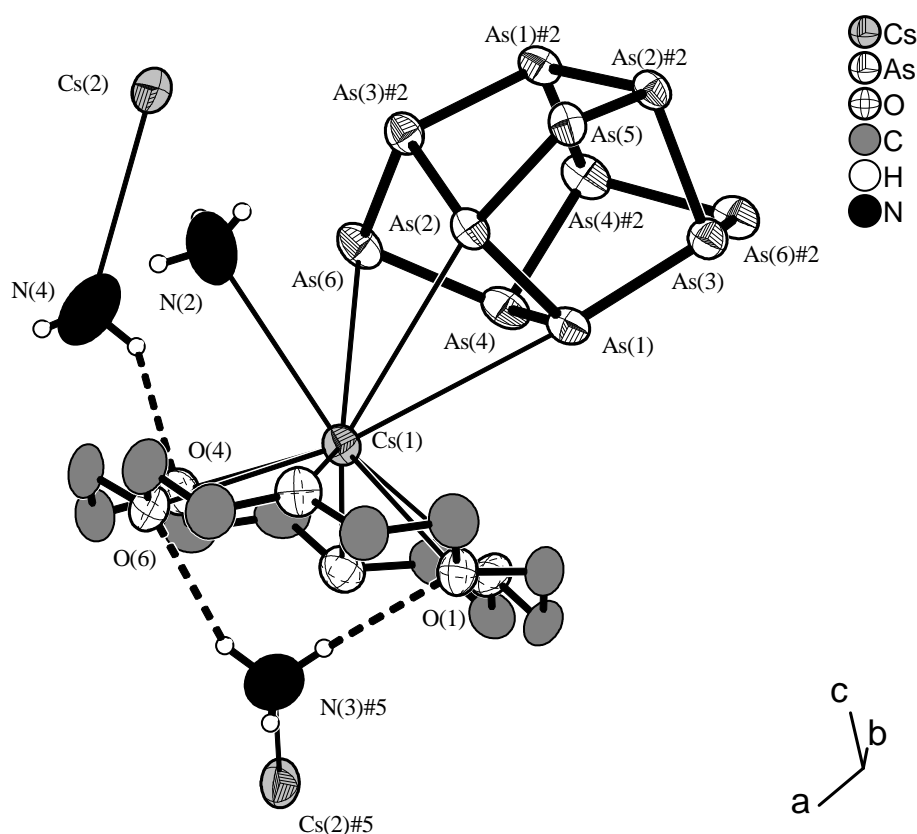


Abbildung 48: Darstellung des As_{11}^{3-} -Anions, der koordinativen Umgebung von Cs(2) und der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(3) 2.4590(7), As(1)-As(2) 2.4676(7), As(1)-As(4) 2.4786(8), As(2)-As(3)#2 2.4412(7), As(4)-As(4)#2 2.4299(9), As(3)-As(2)#2 2.4412(7), As(2)-As(5) 2.3863(7), As(3)-As(6)#2 2.3954(7), As(4)-As(6) 2.3933(8); As(3)-As(1)-As(2) 102.60(2), As(3)-As(1)-As(4) 102.74(2), As(2)-As(1)-As(4) 102.05(3), As(6)#2-As(3)-As(1) 105.38(3), As(6)-As(4)-As(1) 105.20(3), As(5)-As(2)-As(1) 105.35(2), As(2)#2-As(3)-As(1) 100.53(2), As(4)#2-As(4)-As(1) 100.83(2), As(3)#2-As(2)-As(1) 101.62(3), As(2)#2-As(5)-As(2) 95.56(3), As(4)-As(6)-As(3)#2 96.28(2), As(5)-As(2)-As(3)#2 100.13(2), As(6)#2-As(3)-As(2)#2 99.40(2), As(6)-As(4)-As(4)#2 100.33(3)

Symmetrioperationen: #2 $-x-1, y, -z+1/2$; #5 $x, -y, z+1/2$

Diese Anionen sind jeweils von vier Cäsiumkationen umgeben, wovon zwei zusätzlich von einem Molekül 18-Krone-6 koordiniert werden. Die charakteristischen mittleren Abstände und Winkel im Anion betragen im Einzelnen $t_m = 2.468 \text{ \AA}$, $s_m = 2.437 \text{ \AA}$, $r_m = 2.392 \text{ \AA}$, $\alpha = 102.5^\circ$, $\beta = 105.3^\circ$, $\gamma = 101.00^\circ$, $\delta = 96.0^\circ$ und $\varepsilon = 100.0^\circ$. Die Höhe h des Anions wurde mit $4.139(1) \text{ \AA}$ bestimmt, woraus sich für das Verhältnis $q = h/t_m$ ein Wert von 1.68 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 48 aufgeführt.

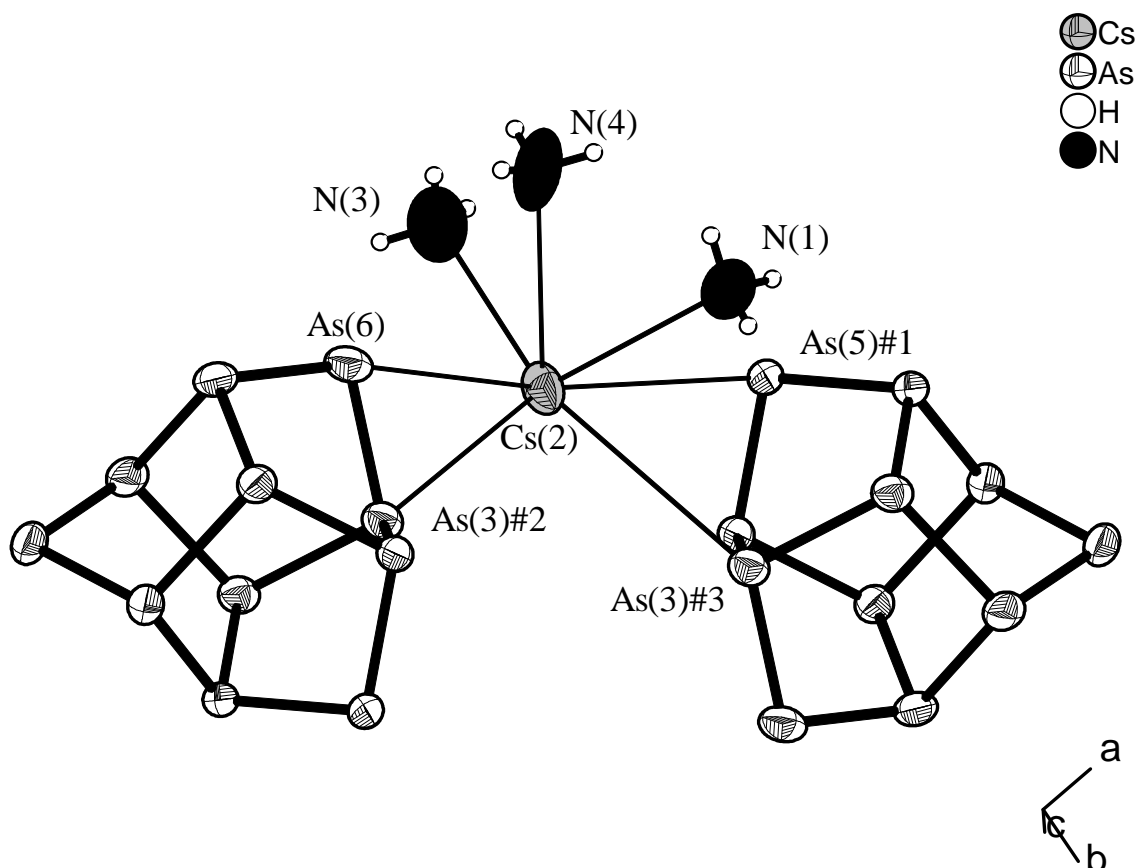


Abbildung 49: Darstellung der Koordinationssphäre von Cs(2) in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrioperationen: #1 $-x-1/2, -y+1/2, -z+1$; #2 $-x-1, y, -z+1/2$; #3 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

Die beiden unabhängigen Cäsiumkationen haben völlig unterschiedliche kristallchemische Umgebungen. Cäsiumkation Cs(1) (siehe Abbildung 48) koordiniert η^3 -artig an den Arsenatomen As(1), As(2) und As(6), wobei die Cs–As Abstände $3.8906(8) \text{ \AA}$, $3.8439(6) \text{ \AA}$ und $3.9440(6) \text{ \AA}$ betragen. Daneben wird es noch von Ammoniakmolekül N(2) im Abstand von $3.598(7) \text{ \AA}$, sowie von einem Molekül 18-Krone-6 mit einer Auslenkung von $1.388(1) \text{ \AA}$ koordiniert. Die Cs–O Abstände liegen dabei zwischen $3.020(4) \text{ \AA}$ und $3.254(3) \text{ \AA}$.

Cs(2) (siehe Abbildung 49) hingegen koordiniert η^2 -artig an zwei benachbarten As_{11}^{3-} -Anionen über die Arsenatome As(3)#2, As(6), As(5)#1 und As(3)#3. Die Cs–As Abstände betragen dabei 3.989(1) Å, 3.923(1) Å, 3.8931(9) Å und 4.086(1) Å. Der nächste Cs–As Abstand zu As(2)#2 ist mit 4.15(1) Å auch nur wenig größer. Daneben wird Cs(2) noch von drei Ammoniakmolekülen koordiniert (N(1) 3.529(4) Å, N(3) 3.270(7) Å, N(4) 3.578(7) Å).

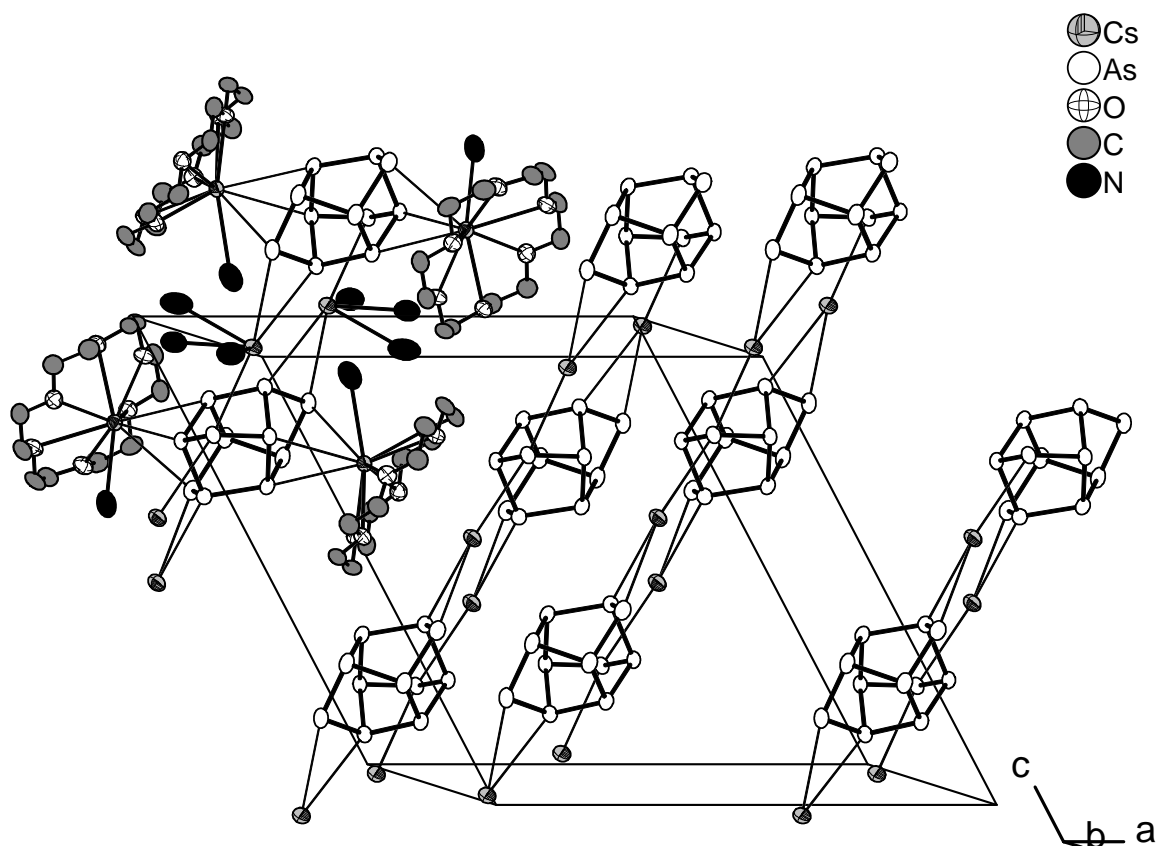


Abbildung 50: Darstellung der $^1_\infty[\text{CsAs}_{11}]^{2-}$ -Ketten und deren Koordination in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Alle H-Atome der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Nur die Kette oben links in der Abbildung ist mit ihrer koordinativen Umgebung gezeigt.

Diese verbrückende Koordination von Cs(2) führt zu $^1_\infty[\text{CsAs}_{11}]^{2-}$ -Ketten, die parallel zur *ac*-Ebene entlang (101) verlaufen (siehe Abbildung 50).

Die beiden Ammoniakmoleküle N(3) und N(4) sind über N–H \cdots O Wasserstoffbrückenbindungen an die Kronenether gebunden. Die H-Brücken der Verbindung wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind Tabelle 36 zusammengestellt.

$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.91	2.7	3.511(7)	157	N(3)#5-H(3D)#5 \cdots O(1)	2
0.91	2.5	3.282(7)	153	N(3)#5-H(3E)#5 \cdots O(6)	10
0.91	2.7	3.391(7)	139	N(4)-H(4C) \cdots O(4)	2

Tabelle 36: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #5 x, –y, z+1/2

3.5.3 Undecaantimonide Sb_{11}^{3-}

3.5.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$

3.5.3.1.1 Darstellung

Methode 1: In einem Schlenkrohr wurden 0.057 g (0.059 mmol) K_3Sb_7 , 0.010 g (0.029 mmol) SbPh_3 und 0.047 g (0.176 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf die Edukte wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und die orange-rote Lösung bei -40°C für sechs Monate gelagert. In dieser Zeit hatten sich schwarze plättchenförmige Kristalle gebildet.

Methode 2: Anstatt SbPh_3 wurde SbCl_3 (0.006 g, 0.027 mmol) verwendet.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.5.3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 37 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{213}\text{K}_6\text{N}_{23}\text{O}_{36}\text{Sb}_{22}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	4890.97
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	13.31(2)
$b/\text{\AA}$	15.161(2)
$c/\text{\AA}$	22.521(3)
$\alpha/^\circ$	99.23(1)
$\beta/^\circ$	100.99(1)
$\gamma/^\circ$	105.03(1)
$V/\text{\AA}^3$	4202(6)
Z	1
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-348
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.6
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.137
μ/mm^{-1}	3.677
F(000)	2330
Kristallgröße/ mm^3	0.40-0.40-0.10
Kristallfarbe	schwarz
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.18-27.98
h, k, l	-17/17, -19/19, -29/29
Gemessene Reflexe	72018
Unabhängige Reflexe	18682
R_{int}	0.0608
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	92.3

Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.229/0.692
Daten/Restraints/Parameter	18682/21/832
S	1.046
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0433/0.0357
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1065/0.0990
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	1.171, -1.253

Tabelle 37: Kristallographische Daten von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether und die von sechs Ammoniakmolekülen wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die H-Atome der restlichen Ammoniakmoleküle wurden mittels Differenzfourieranalyse lokalisiert und mit Abstandrestraints isotrop verfeinert. Ein Ammoniakmolekül wurde auf einen Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert. Lässt man auch Brüche in der Strukturformel, zu so lässt sich diese auch als $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3\text{Sb}_{11} \cdot 11.5 \text{NH}_3$ schreiben, wobei hier dann alle Atome kristallographisch unabhängig sind.

3.5.3.1.3 Strukturbeschreibung

Alle Atome in der Struktur von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3\text{Sb}_{11} \cdot 11.5 \text{NH}_3$ liegen auf der allgemeinen Lage $2i$ der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben einem Sb_{11}^{3-} -Anion liegen in der asymmetrischen Einheit drei durch Kronenether und zwei Ammoniakmoleküle koordinierte Kaliumkationen und sechs Kristallammoniakmoleküle vor, von denen eine Position nur halb besetzt ist (siehe Abbildung 51).

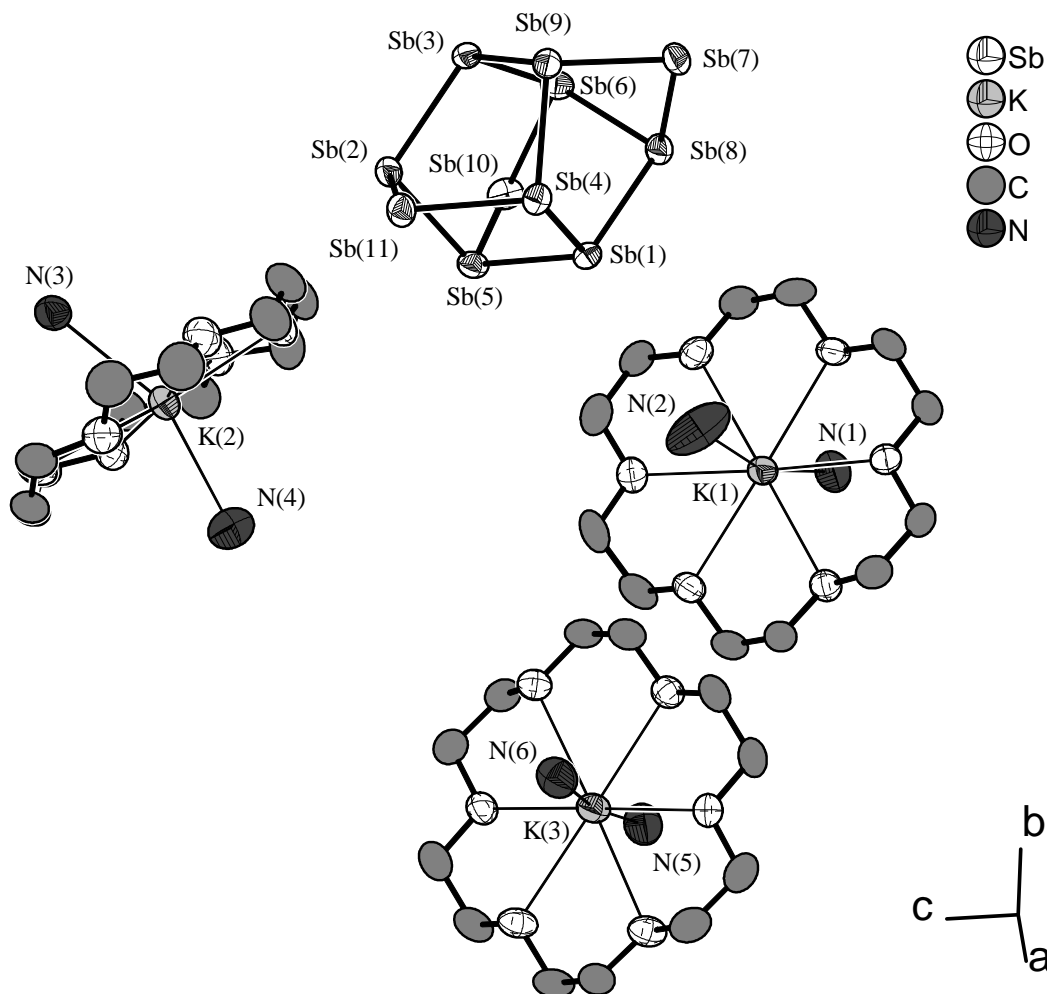


Abbildung 51: Darstellung des Sb_{11}^{3-} -Anions und der drei $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexe in der Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Sb(1)-Sb(2) 2.838(1), Sb(1)-Sb(4) 2.842(1), Sb(1)-Sb(3) 2.846(2), Sb(2)-Sb(9) 2.766(4), Sb(2)-Sb(6) 2.8370(6), Sb(3)-Sb(10) 2.7763(7), Sb(3)-Sb(7) 2.820(2), Sb(4)-Sb(11) 2.7727(6), Sb(4)-Sb(8) 2.826(2), Sb(5)-Sb(6) 2.835(1), Sb(5)-Sb(8) 2.847(3), Sb(5)-Sb(7) 2.855(1), Sb(6)-Sb(11) 2.776(4), Sb(7)-Sb(9) 2.7708(6), Sb(8)-Sb(10) 2.7763(7); Sb(2)-Sb(1)-Sb(4) 103.00(4), Sb(2)-Sb(1)-Sb(3) 103.26(8), Sb(4)-Sb(1)-Sb(3) 102.08(5), Sb(9)-Sb(2)-Sb(6) 100.64(2), Sb(9)-Sb(2)-Sb(1) 103.53(6), Sb(6)-Sb(2)-Sb(1) 101.15(2), Sb(10)-Sb(3)-Sb(7) 99.81(4), Sb(10)-Sb(3)-Sb(1) 105.91(6), Sb(7)-Sb(3)-Sb(1) 100.59(8), Sb(11)-Sb(4)-Sb(8) 98.71(2), Sb(11)-Sb(4)-Sb(1) 105.49(2), Sb(8)-Sb(4)-Sb(1) 101.71(8), Sb(6)-Sb(5)-Sb(8) 103.78(8), Sb(6)-Sb(5)-Sb(7) 102.30(4), Sb(8)-Sb(5)-Sb(7) 102.73(5), Sb(11)-Sb(6)-Sb(5) 103.75(6), Sb(11)-Sb(6)-Sb(2) 99.55(2), Sb(5)-Sb(6)-Sb(2) 101.34(2), Sb(9)-Sb(7)-Sb(3) 98.17(2), Sb(9)-Sb(7)-Sb(5) 106.77(2), Sb(3)-Sb(7)-Sb(5) 100.86(8), Sb(10)-Sb(8)-Sb(4) 99.38(3), Sb(10)-Sb(8)-Sb(5) 105.30(6), Sb(4)-Sb(8)-Sb(5) 100.30(8), Sb(2)-Sb(9)-Sb(7) 96.17(2), Sb(8)-Sb(10)-Sb(3) 95.90(2), Sb(4)-Sb(11)-Sb(6) 96.47(2)

Die charakteristischen mittleren Abstände und Winkel im Anion betragen im Einzelnen $t_m = 2.84$ Å, $s_m = 2.83$ Å, $r_m = 2.77$ Å, $\alpha = 102.9^\circ$, $\beta = 105.1^\circ$, $\gamma = 101.0^\circ$, $\delta = 96.2^\circ$ und $\varepsilon = 99.4^\circ$. Die Höhe h des Anions wurde mit 4.767(2) Å bestimmt, woraus sich für das Verhältnis $q = h/t_m$ ein Wert von 1.68 ergibt. Die Einzelwerte für Bindungen und Winkel sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 51 aufgeführt.

Die Anionen liegen isoliert vor, da jedes der drei kristallographisch unabhängigen Kaliumkationen (K(1), K(2), K(3)) von je einem Molekül Kronenether und zwei Ammoniakmolekülen koordiniert wird. Für K(1) liegen die K–O Abstände dabei zwischen 2.789(4) Å und 2.852(4) Å, wobei die Auslenkung des Kaliumkations aus der Kronenetherebene nur 0.183(2) Å beträgt. Die beiden Ammoniakmoleküle N(1) und N(2) koordinieren im Abstand von 2.908(6) Å und 2.873(7) Å an K(1). Die K–O Abstände betragen für K(2) 2.788(4) Å bis 2.910(4) Å mit einer Auslenkung von 0.177(2) Å. N(3) und N(4) koordinieren an K(2) mit Abständen von 2.899(5) Å und 2.889(6) Å. K(3) schließlich wird von N(5) (2.907(6) Å) und N(6) (2.819(6) Å) koordiniert. Hier findet sich die geringste Auslenkung mit nur 0.054(2) Å. Die K–O Abstände liegen dabei zwischen 2.756(4) Å und 2.873(4) Å. Die aus dieser Koordination resultierenden $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]^+$ Komplexe haben in etwa eine hexagonal bipyramidale Gestalt, wobei die N–K–N Winkel 156.9(2)°, 163.2(2)° und 172.3(2)° betragen.

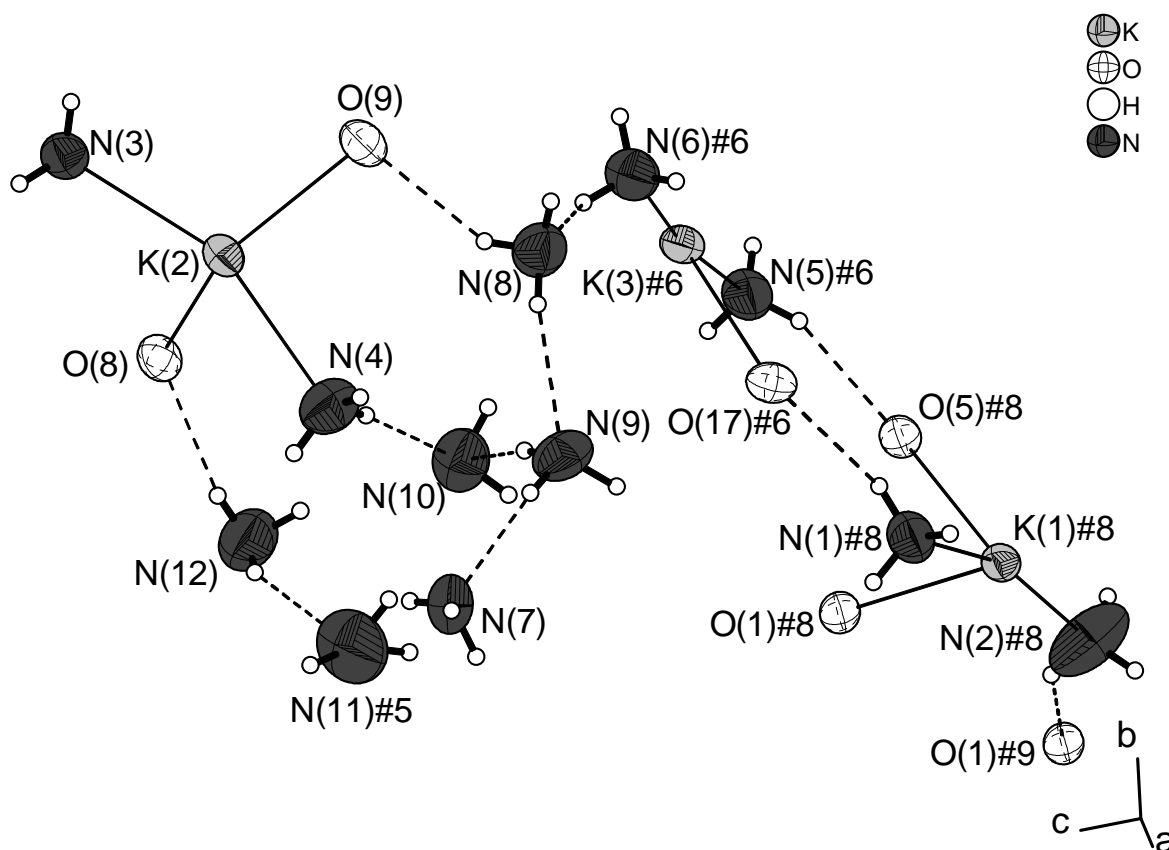


Abbildung 52: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrieoperationen: #5 $-x+1, -y, -z+1$; #6 $x-1, y, z$; #8 $-x, -y, -z$; #9 $x-1, x-1, z$

Fast alle Ammoniakmoleküle sind an N–H \cdots O oder N–H \cdots N Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die H-Brücken der Verbindung wurden nach den

Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind Tabelle 38 zusammengestellt und in Abbildung 52 dargestellt.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D-H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW- Radien/%
0.91	2.53	3.43(1)	173	N(4)-H(4E) \cdots N(10)	8
0.91	2.50	3.177(9)	132	N(6)-H(6D) \cdots N(8)#3	9
0.86(6)	2.42(6)	3.276(9)	169(7)	N(8)-H(8E) \cdots N(9)	12
1.01(7)	2.32(7)	3.30(1)	163(9)	N(9)-H(9C) \cdots N(7)	16
1.03(7)	2.45(7)	3.46(1)	167(7)	N(9)-H(9E) \cdots N(10)	11
0.89(8)	2.5(1)	3.26(2)	148(13)	N(10)-H(10E) \cdots N(12)#4	9
0.9(1)	2.3(1)	3.11(2)	144(13)	N(12)-H(12C) \cdots N(11)#5	16
0.91	2.54	3.361(7)	150	N(1)-H(1D) \cdots O(17)#1	7
0.91	2.66	3.316(9)	130	N(2)-H(2C) \cdots O(1)#2	2
0.91	2.58	3.354(7)	144	N(5)-H(5E) \cdots O(5)#1	5
0.85(6)	2.48(6)	3.234(8)	149(6)	N(8)-H(8C) \cdots O(9)	9
0.9(1)	2.4(1)	3.31(2)	163(10)	N(12)-H(12E) \cdots O(8)	12

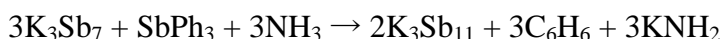
Tabelle 38: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrioperationen: #1 $-x+1, -y, -z$; #2 $-x+1, -y+1, -z$; #3 $x+1, y, z$; #4 $-x, -y, -z+1$; #5 $-x+1, -y, -z+1$

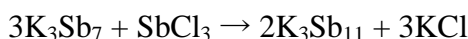
3.5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Während $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ durch einfache Extraktion von $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ mit flüssigem Ammoniak in Gegenwart von 18-Krone-6 synthetisiert werden konnte, wurde $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$ durch Reaktion von K_3Sb_7 mit SbPh_3 oder SbCl_3 erhalten. Versuche Sb_{11}^{3-} Anionen zu synthetisieren indem As_3Sb_7 als einzige Antimonquelle in flüssigem Ammoniak solvatisiert wird, ähnlich der von Tremel beschriebenen Solvation von K_3Sb_7 in en [140], schlugen fehl. Stattdessen wurden aus diesen Lösungen die Verbindungen $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$, $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ mit 18-Krone-6 oder 2,2,2-crypt als chelatisierendem Liganden erhalten. Die Bildung der Sb_{11}^{3-} Anionen lässt sich als Komproportionierungsreaktion von Sb_7^{3-} und $\text{SbPh}_3/\text{SbCl}_3$ gemäß Gleichung 6 und Gleichung 7 verstehen, obwohl das eingesetzte Verhältnis von K_3Sb_7 zu $\text{SbPh}_3/\text{SbCl}_3$ 2:1 statt 3:1 betrug.

Gleichung 6:



Gleichung 7:



Versuche, auch As_{11}^{3-} -Anionen aus As_7^{3-} -Anionen darzustellen, schlugen dagegen sowohl bei Verwendung von AsPh_3 als auch von AsCl_3 fehl.

Die beiden Anionen As_{11}^{3-} und Sb_{11}^{3-} zeigen die typische Konstitution, wie sie auch in anderen Undecapniktidanionen Pn_{11}^{3-} [132-136,139,140,142,143] beobachtet wird. Die Abstände und Winkel folgen dem allgemeinen Schema $t > s > r$ und $\delta < \varepsilon < \gamma < \alpha < \beta$. Weiterhin zeigt der mit 1.68 in beiden Anionen identische Quotient q eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten, die für andere ionische Ufosan Systeme ermittelt wurden. Eine kurze Zusammenstellung verschiedener Pn_{11}^{3-} -Anionen zeigt Tabelle 39.

	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$	$[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$	$[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_{11}$	$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}$	$\text{Cs}_3\text{As}_{11}$	$\text{Cs}_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$
$t_m/\text{\AA}$	2.844	2.4684	2.827	2.45	2.469	2.246
$s_m/\text{\AA}$	2.828	2.4374	2.789	2.43	2.436	2.210
$r_m/\text{\AA}$	2.773	2.3917	2.757	2.38	2.394	2.163
$\alpha_m/^\circ$	102.86	102.46	103.0	103.5	102.4	102.06
$\beta_m/^\circ$	105.13	105.31	104.6	104.7	105.6	105.27
$\gamma_m/^\circ$	100.99	100.99	101.3	100.2	100.8	101.12
$\delta_m/^\circ$	96.18	96.04	96.6	96.8	95.6	96.23
$\varepsilon_m/^\circ$	99.38	99.95	100.5	99.9	100.4	100.12
$h/\text{\AA}$	4.767	4.139	4.72	4.05	4.14	3.779
q	1.68	1.68	1.67	1.65	1.68	1.68

Tabelle 39: Zusammenstellung der charakteristischen Werte für Pn_{11}^{3-} -Anionen aus verschiedenen Verbindungen.

Wie Tabelle 39 zeigt, ist die Höhe h (und q) des As_{11}^{3-} -Anions aus $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ nahezu die gleiche wie die des As_{11}^{3-} -Anions aus $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ aber deutlich unterschiedlich zu der des As_{11}^{3-} -Anions aus $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}$, was auf die unterschiedliche koordinative Umgebung der As_{11}^{3-} -Anionen in den drei Verbindungen zurückzuführen ist. In $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$, wie auch in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$, wird jedes Anion von einigen (dreizehn bzw. vier) Kationen koordiniert. Dagegen können sich in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}$ keine direkten Wechselwirkungen zwischen den Anionen und den von 2,2,2-crypt eingeschlossenen Kaliumkationen ausbilden. Die negative Ladung des Anions kann daher in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ teilweise auf die Kationen übertragen werden. Dies ist in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}$ nicht möglich, was zu einer Kompression des Anions und einer Erniedrigung des Quotienten q verglichen mit den Anionen aus $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ und $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ führt. Derselbe Zusammenhang zeigt sich auch innerhalb der Undecaphosphide [134]. Wie zu erwarten ist, sind die Höhen (und q) der Sb_{11}^{3-} -Anionen in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$ und $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_{11}$ daher viel ähnlicher.

Die Unterschiede in der Dimensionalität der Anion-Kation-Substruktur lassen sich analog den Befunden bei den Heptapniktiden erklären. Wichtig sind vor allem das HSAB-Prinzip [111] und die Verwendung von chelatisierenden Polyetherliganden. Cäsium als weiche Lewissäure zeigt eine Präferenz zur Koordination an weichen Basen, wie es die schwereren Pnikogenatome sind. Daher werden keine homoleptischen Cäsium-Ammin-Komplexe, sondern gemischte Komplexe mit Arsen- und Stickstoffkontakten gebildet. Solch eine Situation findet man auch in $\text{Cs}_3\text{As}_7 \cdot 6\text{NH}_3$ [144] oder in $\text{Cs}_3\text{P}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ [134] mit dreidimensionalen Cäsium-Arsen- oder Cäsium-Phosphor-Netzwerken. In $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ bilden sich aber lediglich eindimensionale Ketten, da zwei Cäsiumkationen ebenfalls von einem 18-Krone-6-Liganden koordiniert und auf einer Seite abgeschirmt werden. Damit wird eine weitere Koordination an andere Undecaarsenidanionen verhindert. Eine vergleichbare Situation findet man in $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ [144] oder $[\text{NEt}_3\text{Me}]_2\text{CsP}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ [133]. Hier übernehmen die quartären Phosphonium-/Ammoniumkationen die Rolle des abgeschirmten Cäsiumkations aus $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$, was ebenfalls zu eindimensional unendlichen Ketten (${}^1_{\infty}[\text{CsAs}_7]^{2-}$ and ${}^1_{\infty}[\text{CsP}_{11}]^{2-}$) führt. In $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$ wird die gesamte Koordinationssphäre des härteren Kaliumkations vollständig durch einen Polyether- und zwei Ammoniakliganden abgesättigt. Das verhindert jeglichen Kontakt zwischen dem Sb_{11}^{3-} -Anion und den Kationen, was keine ausgedehnten Substrukturen möglich macht. Das $[(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]$ -Ligandensystem übernimmt damit die Rolle des 2,2,2-crypt Liganden in $[\text{Na}(2,2,2\text{-}$

crypt)]₃Sb₁₁ [140] oder [K(2,2,2-*crypt*)]₃As₁₁ [139], in welchen jeweils isolierte Anionen vorliegen.

3.6 Zyklische Polypniktide

3.6.1 Einführung

Eine weitere wichtige Verbindungsklasse der Polypniktide stellen die Verbindungen mit zyklischen Anionen dar. An zyklischen Polyphosphidanionen können P_4^{2-} , P_5^- und P_6^{4-} genannt werden. Das quadratisch-planare P_4^{2-} , welchem, ebenso wie dem P_5^- , eine besondere Art der Aromatizität zu Eigen, ist findet sich in den Verbindungen $Cs_2P_4 \cdot NH_3$ [30,52], $[K(18\text{-Krone-6})]_2P_4 \cdot 2NH_3$ und $[Rb(18\text{-Krone-6})](P_4)_{0.85}(As_4)_{0.15} \cdot 3NH_3$ [145]. Für diese besondere Art der Aromatizität wurde der Begriff „Aromatizität der freien Elektronenpaare“ oder „lone pair aromaticity“ geprägt [30,145], da Berechnungen nach der ELF Methode zeigen, dass für die Aromatizität dieser Anionen, anders als in klassische Kohlenstoffaromaten, maßgeblich die freien Elektronenpaare verantwortlich sind. Salzartige Verbindungen mit isolierten P_5^- Anionen sind bisher nicht bekannt, dafür konnte das P_5^- aber NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden [146-149]. Daneben ist es auch als Ligand z.B. in den ferrocenartigen metallorganischen Komplexen $[(\eta^5\text{-Cp}^*)M(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($M = Fe, Ru, Os$) [150,151] bekannt. Das planare hexagonale P_6^{4-} -Anion ist in den Festkörperstrukturen A_4P_6 ($A = K$ [152], Rb [153,154], Cs [154]) und als Ligand in metallorganischen Komplexen wie $[\{\eta^5\text{-Cp}^*)M\}_2(\mu, \eta^5\text{-P}_6)]$ ($M = V$ [155,156], Mo [157], W [155]) enthalten.

Für das Arsen sind die Anionen As_3^{3-} , As_4^{2-} , As_4^{4-} , As_5^{5-} , As_6^{4-} und As_8^{8-} (als $NbAs_8^{3-}$ [158] und $MoAs_8^{2-}$ [159]) bekannt. Anders als in alle anderen bekannten Verbindungen des Typs APn [79,84,96,160-162] ($A = \text{Alkalimetall}$, $Pn = P\text{--}Bi$), wo die anionische Teilstruktur aus $^1_\infty[Pn^-]$ mit annähernder 4₁-Schraubung aufgebaut wird, finden sich in der Verbindung $CsAs$ dreieckige aufgebaute As_3^{3-} -Anionen [79]. Die beiden einzigen bisher bekannten Verbindungen, die das dem P_4^{2-} analoge As_4^{2-} enthalten, sind die Ammoniakate $[Na(NH_3)_5]_2As_4 \cdot 3NH_3$ [53,163] und $[Li(NH_3)_4]_2As_4$ [163]. Wie die P_4^{2-} Anionen zeigen auch sie eine Aromatizität der freien Elektronenpaare [145]. As_4^{4-} Anionen sind formal in der Verbindung $CoAs_3$ vom Skutterudit-Typ enthalten [164], doch machen sehr starke Kobalt–Arsen-Wechselwirkungen eine rein ionische Betrachtungsweise schwierig. Auf festkörperchemischen Weg wurde aus den Elementen die Verbindung $RbBa_2As_5$ dargestellt, die das in Envelope-Konformation vorliegende As_5^{5-} -Anion enthält [165]. Planare, den P_6^{4-} Anionen aus A_4P_6 analoge As_6^{4-} -Anionen sind in den aus den Elementen durch klassische Hochtemperatursynthese gewonnenen Verbindungen Rb_4As_6 und Cs_4As_6 enthalten [46].

Für das Antimon und Bismut sind die Anionen $\text{Sb}_4^{2-}/\text{Bi}_4^{2-}$ und $\text{Sb}_4^{4-}/\text{Bi}_4^{4-}$ bekannt. Daneben kommen für das Antimon noch die Anionen Sb_5^{5-} und Sb_8^{8-} vor. Die Sb_4^{2-} - und Bi_4^{2-} -Anionen wurden auf lösungsschemischen Weg in Form ihrer Alkalimetall-Kryptat Salze, wie $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Bi}_4$ [55], $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Bi}_4$ [56] oder $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Sb}_4$ [54] erhalten. Quadratische Sb_4^{4-} oder Bi_4^{4-} sind neben hantelförmigen $\text{Sb}_2^{4-}/\text{Bi}_2^{4-}$ und isolierten $\text{Sb}^{3-}/\text{Bi}^{3-}$ in Verbindungen des Typs $\text{B}_{11}\text{Pn}_{10}$ [166,167] mit $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ zu finden. Das wie das As_5^{5-} in Envelope-Konformation vorliegende Sb_5^{5-} und das dem S_8 isovalenzelektronische Sb_8^{8-} konnten als Anionen in den Ammoniakaten $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Li}_2(\text{NH}_3)_2\text{Sb}_5] \cdot 2\text{NH}_3$ [106] und $\text{K}_{17}(\text{Sb}_8)_2\text{NH}_2 \cdot 17.5\text{NH}_3$ [168] nachgewiesen werden

3.6.2 Tetraarsenide As_4^{2-}

3.6.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$

3.6.2.1.1 Darstellung

Methode 1: In einem Schlenkrohr wurden 0.106 g (0.214 mmol) K_5As_4 , 0.188 g (0.428 mmol) BiPh_3 und 0.113 g (0.428 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf die Edukte wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und die orange-rote Lösung bei -40°C für ein halbes Jahr gelagert. In dieser Zeit waren neben roten Kristallen von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{BiPh}_2$ auch orange-rote Kristalle von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$ gewachsen.

Methode 2: 0.440 g (2.430 mmol) AsCl_3 wurden mit 0.147 g (3.760 mmol) Kalium und 0.123 g (17.721 mmol) Lithium in Anwesenheit eines Überschusses von 18-Krone-6 in etwa 30 ml Ammoniak reduziert. Die Lösung wurde bei -40°C für drei Monate gelagert.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.6.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 40 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{As}_4\text{K}_2\text{O}_{12}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	906.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	9.9917(7)
$b/\text{\AA}$	9.890(1)
$c/\text{\AA}$	18.695(1)
$\beta/^\circ$	96.004(8)
$V/\text{\AA}^3$	1837.3(2)

Z	2
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^{\circ}$	0-218.4
φ -Inkrement/ $^{\circ}$	0.8
Belichtungszeit/min	3
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.639
μ/mm^{-1}	3.884
F(000)	916
Kristallgröße/ mm^3	0.24·0.15·0.09
Kristallfarbe	orange-rot
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^{\circ}$	2.33-28.05
h, k, l	-12/13, -13/13, -24/21
Gemessene Reflexe	16248
Unabhängige Reflexe	4264
R_{int}	0.0431
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	95.6
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.3936/0.7663
Daten/Restraints/Parameter	4264/0/202
S	0.920
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0384/0.0280
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0695/0.0671
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.248, -0.350

Tabelle 40: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-RED und X-SHAPE durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert.

3.6.2.1.3 Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$ liegen *cyclo*- As_4^{2-} -Anionen neben kationischen $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexen vor. Das Anion besteht nur aus zwei symmetrieunabhängigen Arsenatomen, da es mit seinem Zentrum auf einem Inversionszentrum, spezielle Lage $2e$, der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ liegt. Entsprechend enthält die asymmetrische Einheit auch nur ein Kaliumkation und ein Molekül 18-Krone-6.

Aufgrund der kristallographischen C_i Symmetrie ist das Anion völlig planar. Die beiden unabhängigen As–As Abstände betragen 2.3871(4) Å für As(1)–As(2) und 2.3898(4) Å für As(1)–As(2)#1. Die Winkel an As(1) bzw. As(2) betragen 91.16(1) $^{\circ}$ und 88.84(1) $^{\circ}$. Damit ist das Anion auch nahezu quadratisch (siehe Abbildung 53).

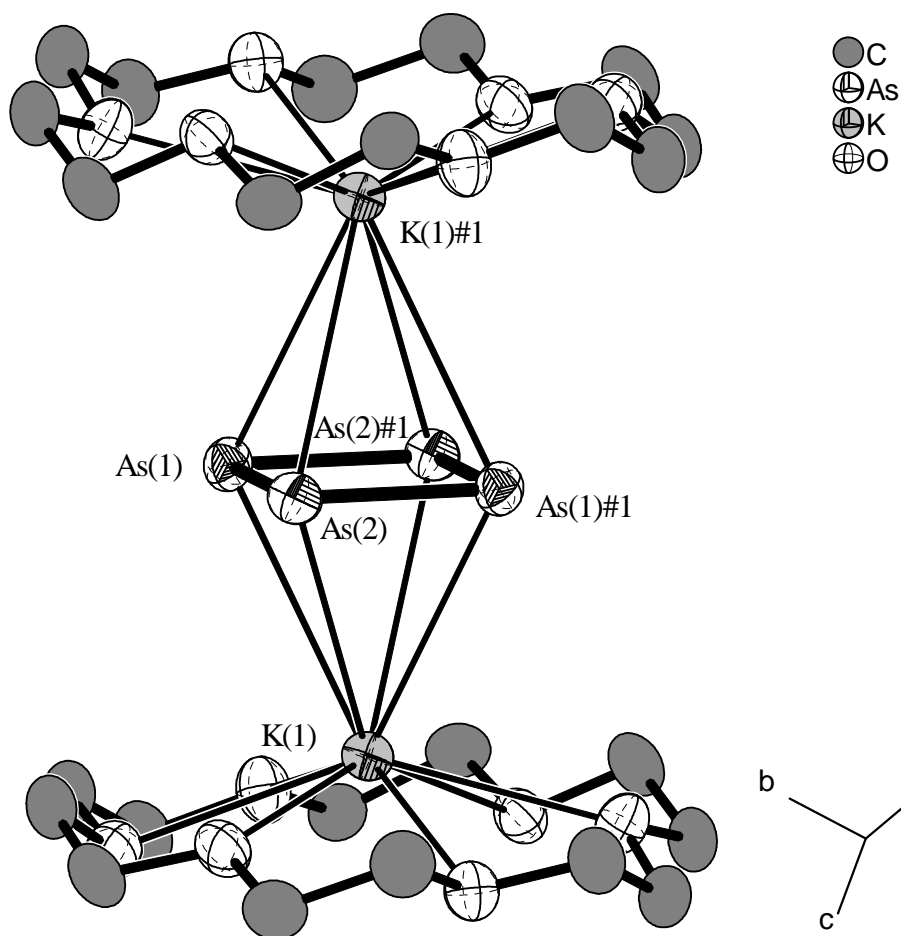


Abbildung 53: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination in der Struktur von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2\text{As}_4$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(2) 2.3871(4), As(1)-As(2)#1 2.3898(4), As(1)-K(1) 3.5697(6), As(2)-K(1) 3.6903(6), As(1)-K(1)#1 3.5868(6), As(2)-K(1)#1 3.4958(6); As(2)-As(1)-As(2)#1 91.16(1), As(1)-As(2)-As(1)#1 88.84(1)

Symmetrieoperation: #1 #1 $-x+2, -y, -z$

K(1) koordiniert η^4 -artig am As_4^{2-} -Anion, wobei die K-As Abstände zwischen 3.4958(6) Å und 3.6903(6) Å betragen. Dabei befindet sich das Kation in einem Abstand von 3.1571(7) Å nahezu senkrecht über dem Zentrum des Anions. Daneben wird K(1) noch von einem Molekül 18-Krone-6 mit K-O Abständen von 2.844(2) Å bis 3.094(2) Å und einer Auslenkung von 0.9040(9) Å koordiniert, so dass molekulare Trippeldeckerkomplexe der Zusammensetzung $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2\text{As}_4$ entstehen. In Abbildung 54 ist die räumliche Anordnung dieser Trippeldeckerkomplexe als Projektion eines Strukturausschnitts von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2\text{As}_4$ auf die *ac*-Ebene gezeigt.

Obwohl die Reaktion in flüssigem Ammoniak durchgeführt wurde ist in der Kristallstruktur der Verbindung, anders als sonst üblich, kein Kristallammoniak eingebaut.

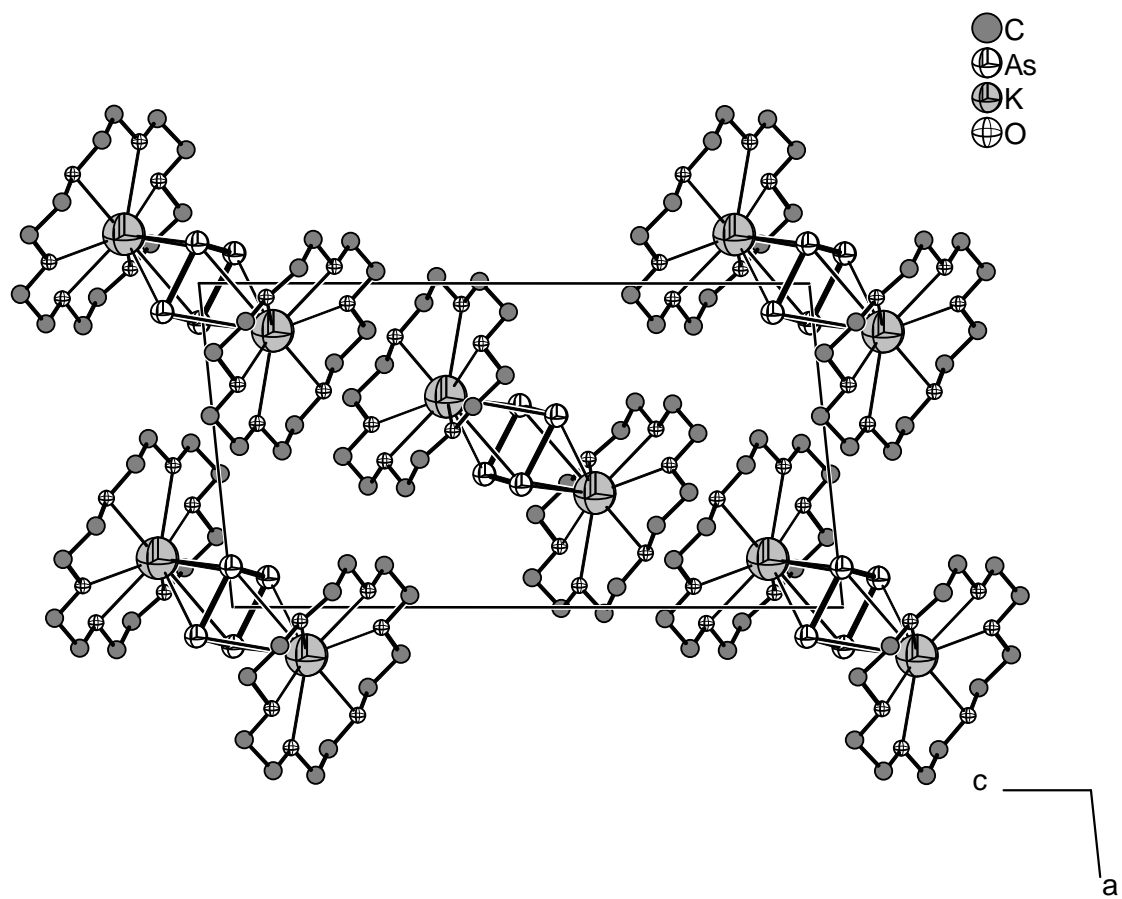


Abbildung 54: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[K(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$ als Projektion auf die ac -Ebene.

3.6.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

3.6.2.2.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.100 g (0.126 mmol) Rb_4As_6 mit 0.042 g (0.253 mmol) CsPH_2 im Beisein von 0.200 g (0.531 mmol) 2,2,2-crypt in etwa 20 ml Ammoniak zur Reaktion gebracht. Die orangefarbene Lösung wurde für einige Tage bei -40°C gelagert, woraufhin sich orangefarbene, plättchenförmige Kristalle bildeten.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.6.2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 41 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{As}_4\text{Cs}_{0.69}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Rb}_{1.31}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1290.41
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	11.358(1)
$b/\text{\AA}$	13.782(2)
$c/\text{\AA}$	19.573(3)
$\alpha/^\circ$	79.710(1)
$\beta/^\circ$	73.149(9)
$\gamma/^\circ$	66.880(1)
$V/\text{\AA}^3$	2689.5(6)
Z	2
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-360
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.8
Belichtungszeit/min	12
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.593
μ/mm^{-1}	4.152
F(000)	1300
Kristallgröße/ mm^3	0.30-0.20-0.20
Kristallfarbe	orange
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.18-28.01
h, k, l	-14/14, -18/18, -25/25
Gemessene Reflexe	47412
Unabhängige Reflexe	11998
R_{int}	0.0704
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	92.3
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.210/0.436
Daten/Restraints/Parameter	11998/10/605
S	0.978
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0673/0.0393

wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1038/0.0981
$\rho_{\max}, \rho_{\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.214, -0.727

Tabelle 41: Kristallographische Daten von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kryptanden wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniakwasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und mit Abstandrestraints isotrop verfeinert.

Die beiden Kationenpositionen weisen eine Mischbesetzung mit Rubidium und Cäsium auf. Dazu wurde die Besetzung jeder Position (unter der Bedingung, dass die Gesamtbesetzung eines Atompaars auf jeder Position 1 beträgt) verfeinert (SUMP) und die Orts- und Auslenkungsparameter der einzelnen Cs/Rb-Paare aneinander gekoppelt (EADP, EXYZ). Damit wurden als Besetzungsfaktoren für Cs/Rb 0.627(6)/0.373(5) und 0.68(2)/0.32(1) für die Kationenpositionen 1 und 2 gefunden.

3.6.2.2.3 Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ finden sich zwei kristallographisch unabhängige As_4^{2-} -Anionen, die aber jeweils nur aus zwei symmetrieunabhängigen Arsenatomen bestehen, da sich die Zentren der Anionen auf Inversionszentren, spezielle Lagen 1g und 1a der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, befinden. Die beiden Kationenpositionen sind mit etwa 35% Cäsium und 65% Rubidium mischbesetzt. Diese Kationen werden von je einem Molekül 2,2,2-crypt chelatisiert.

Die symmetriebedingt planaren As_4^{2-} -Anionen weisen As–As Bindungslängen zwischen 2.3797(8) Å und 2.3857(8) Å auf. Die As–As–As Winkel betragen dabei zwischen 89.69(3)° und 90.31(3)°. Die Anionen sind damit auch nahezu quadratisch. Die einzelnen Abstände und Winkel finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 55.

Die Kationen werden von je einem Molekül 2,2,2-ctypt koordiniert. Die Rb/Cs–O Abstände betragen dabei für Rb/Cs(1) 2.930(3) Å bis 2.956(3) Å und 2.908(4) Å bis 2.976(4) Å für Rb/Cs(2). Die Kationen liegen damit sehr zentral im Kryptandmolekül, zumal die Rb/Cs–N Abstände 3.060(4) Å/3.066(4) Å bzw. 3.069(4) Å/3.080(4) Å betragen.

Damit können die As_4^{2-} -Anionen als isoliert angesehen werden.

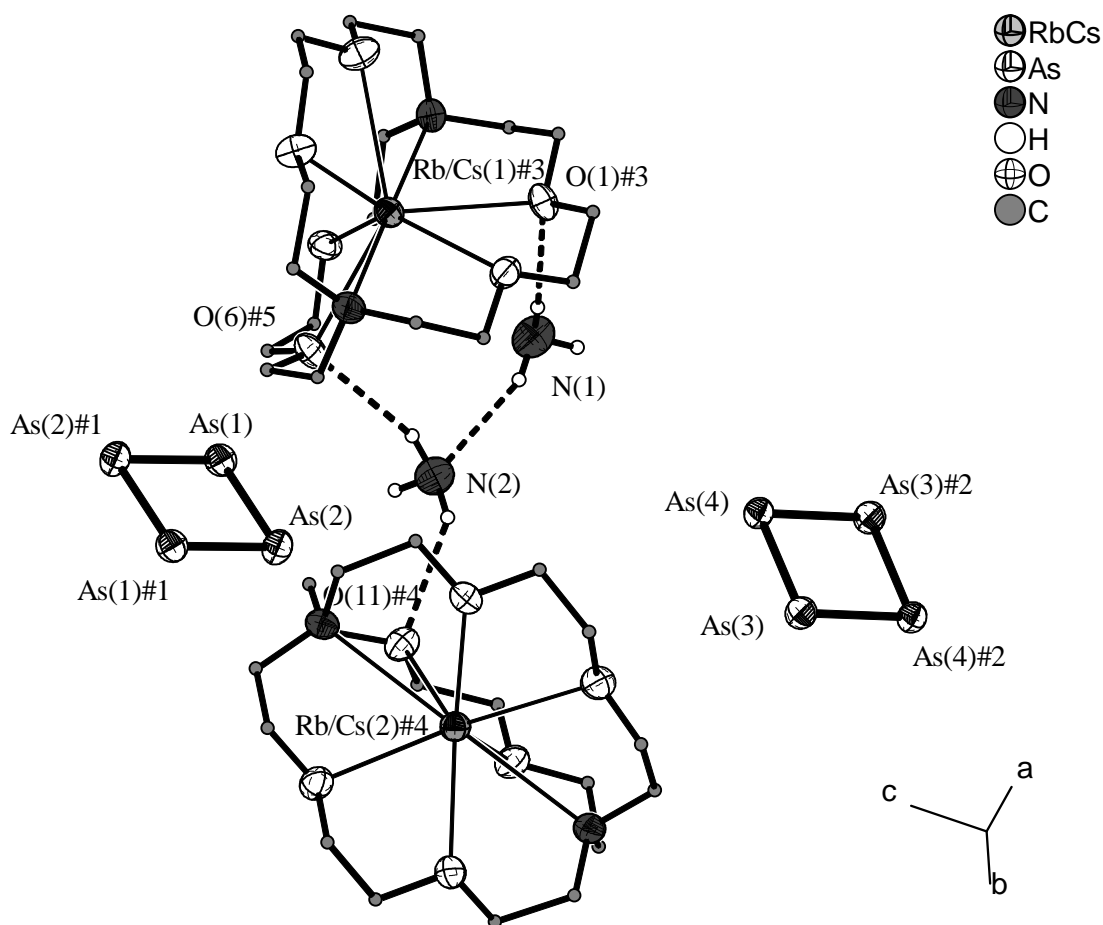


Abbildung 55: Darstellung der beiden As_4^{2-} -Anionen, der $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe, sowie der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffatome nicht als Ellipsoide dargestellt. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(2)#1 2.3812(8), As(1)-As(2) 2.3852(8), As(3)-As(4)#2 2.3797(8), As(3)-As(4) 2.3857(8); As(2)#1-As(1)-As(2) 89.88(3), As(1)#1-As(2)-As(1) 90.12(3), As(4)#2-As(3)-As(4) 90.31(3), As(3)#2-As(4)-As(3) 89.69(3)

Symmetrieoperationen: #1 $-x, -y+1, -z+1$; #2 $-x+2, -y+2, -z$; #3 $x, y-1, z$; #4 $x-1, y, z$

Die beiden Ammoniakmoleküle in der Verbindung sind an N–H \cdots N und N–H \cdots O Wasserstoffbrücken beteiligt. Sie wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden und sind Tabelle 42 zusammengestellt und in Abbildung 55 dargestellt.

$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.87(7)	2.38(7)	3.221(7)	163(8)	N(1)–H(1BN) \cdots O(1)#3	13
0.91(7)	2.49(7)	3.347(8)	158(8)	N(1)–H(1CN) \cdots N(2)	9
0.93(7)	2.56(8)	3.354(7)	143(8)	N(2)–H(2BN) \cdots O(11)#4	6
0.90(8)	2.57(8)	3.424(7)	159(10)	N(2)–H(2CN) \cdots O(6)#3	6

Tabelle 42: Wasserstoffbrückenbindungen in $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperation: #3 $x, y-1, z$; #4 $x-1, y, z$

Abbildung 56 zeigt einen Strukturausschnitt von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ mit den Anionenschwerpunkten auf den Ecken und zwei Flächenmitten der Elementarzelle.

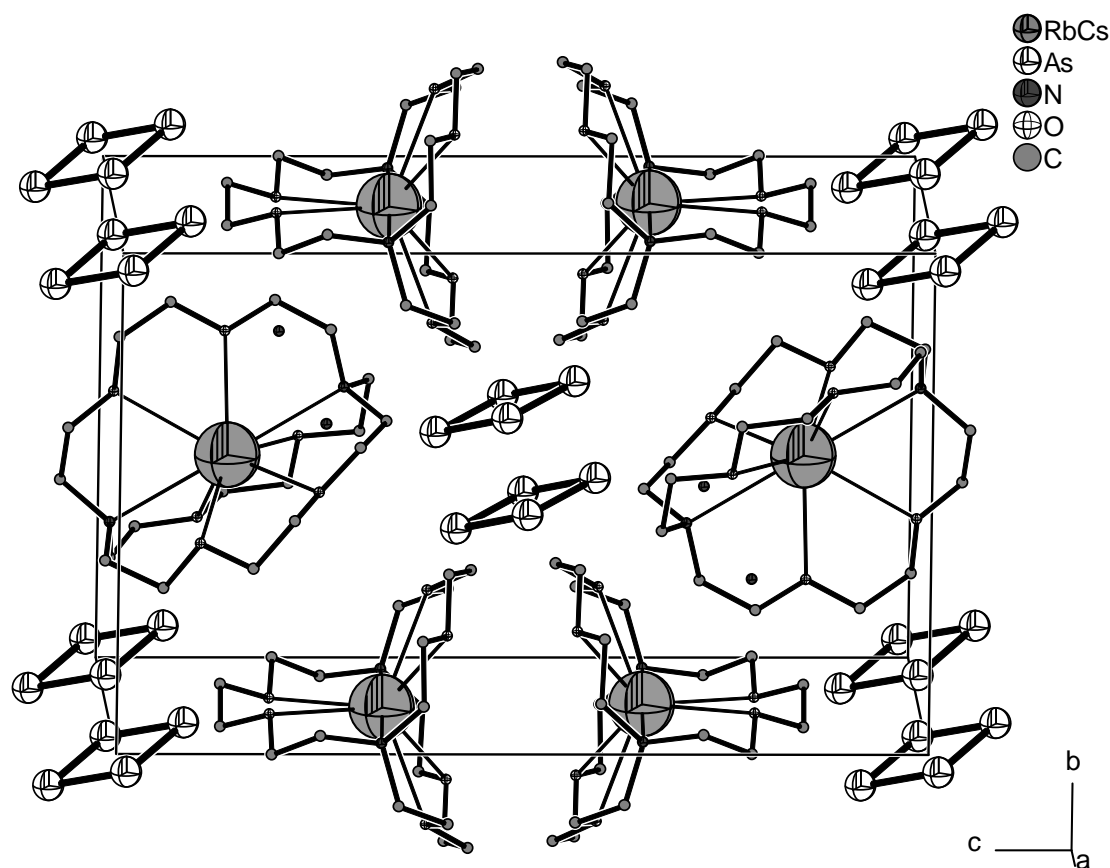


Abbildung 56: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

3.6.3 Hexaarsenide As_6^{4-}

3.6.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$

3.6.3.1.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.134 g (0.169 mmol) Rb_4As_6 zusammen mit 0.077 g (0.508 mmol) AsPh_3 und 0.089 g (0.338 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf die Edukte wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und die grünlich-gelbe Lösung für einen Monat bei -40°C gelagert. Von den erhaltenen grünen nadelförmigen Kristallen wurde ein geeignet erscheinendes Exemplar einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. (Siehe auch 3.2.2.9)

Nach einem weiteren Monat Lagerung hatte sich die Farbe der Lösung nach orange geändert. Anstatt der grünen Nadeln waren nur noch orangefarbene, stark verwachsene Kristalle zu finden. Auch an diesen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, die aber zu keinen befriedigenden Ergebnissen führten. Aufgrund der Befunde der Strukturlösungs- und Strukturverfeinerungsversuche ist als Zusammensetzung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{RbAs}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ am wahrscheinlichsten.

3.6.3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 43 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{As}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Rb}_4$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1422.23
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	11.492(1)
$b/\text{\AA}$	9.2227(7)
$c/\text{\AA}$	23.888(2)
$\beta/^\circ$	99.03(1)
$V/\text{\AA}^3$	2500.4(4)
Z	2
Detektorabstand/mm	65
φ -Bereich/ $^\circ$	0-360
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.9
Belichtungszeit/min	12
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.889
μ/mm^{-1}	7.882
$F(000)$	1387
Kristallgröße/ mm^3	0.30-0.02-0.02
Kristallfarbe	grün
Kristallform	nadelförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.11-21.49

h, k, l	-11/11, -9/9, -24/23
Gemessene Reflexe	9169
Unabhängige Reflexe	5720
R_{int}	0.1107
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.5
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.091/0.550
Daten/Restraints/Parameter	5720/1/501
S	0.886
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0781/0.0553
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1388/0.1321
Absolute Struktur Parameter	-0.07(2)
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	0.834, -0.712

Tabelle 43: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.

Für die Strukturlösung und –verfeinerung wurden nur Reflexe aus dem Auflösungsbereich $0.97\text{--}\infty$ verwendet. Die Struktur konnte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether und zweier Ammoniakmoleküle wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die restlichen Ammoniakwasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und isotrop verfeinert.

3.6.3.1.3 Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ liegt ein *cyclo-As₆⁴⁻* Anion vor. Es besteht aus sechs symmetrieunabhängigen Arsenatomen. Insgesamt wird es von vier Rubidiumkationen koordiniert, von denen zwei zusätzlich von je einem Kronenether koordiniert werden. Die beiden anderen werden zusätzlich von je vier Ammoniakmolekülen koordiniert. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage $2a$ der polaren monoklinen Raumgruppe $P2_1$.

Das Anion bildet einen Sechsring aus, der nicht planar ist, sondern der leicht sesselförmig verzerrt ist. Die As–As Bindungslängen betragen zwischen $2.395(4)\text{ \AA}$ und $2.420(4)\text{ \AA}$ und die Bindungswinkel liegen bei annähernd 120° in einem sehr kleinen Bereich zwischen $118.4(1)^\circ$ und $119.8(1)^\circ$. Die einzelnen Abstände und Winkel finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 57. Die Arsenatome As(1) und As(4) befinden sich $0.421(3)\text{ \AA}$ und $0.266(3)\text{ \AA}$ über bzw. unter der von den vier annähernd coplanaren Arsenatome As(2), As(3), As(5) und As(6) (Torsionswinkel $2.4(2)^\circ$) gebildeten Ausgleichsebene, so dass das Anion eine leichte Sesselkonformation aufweist.

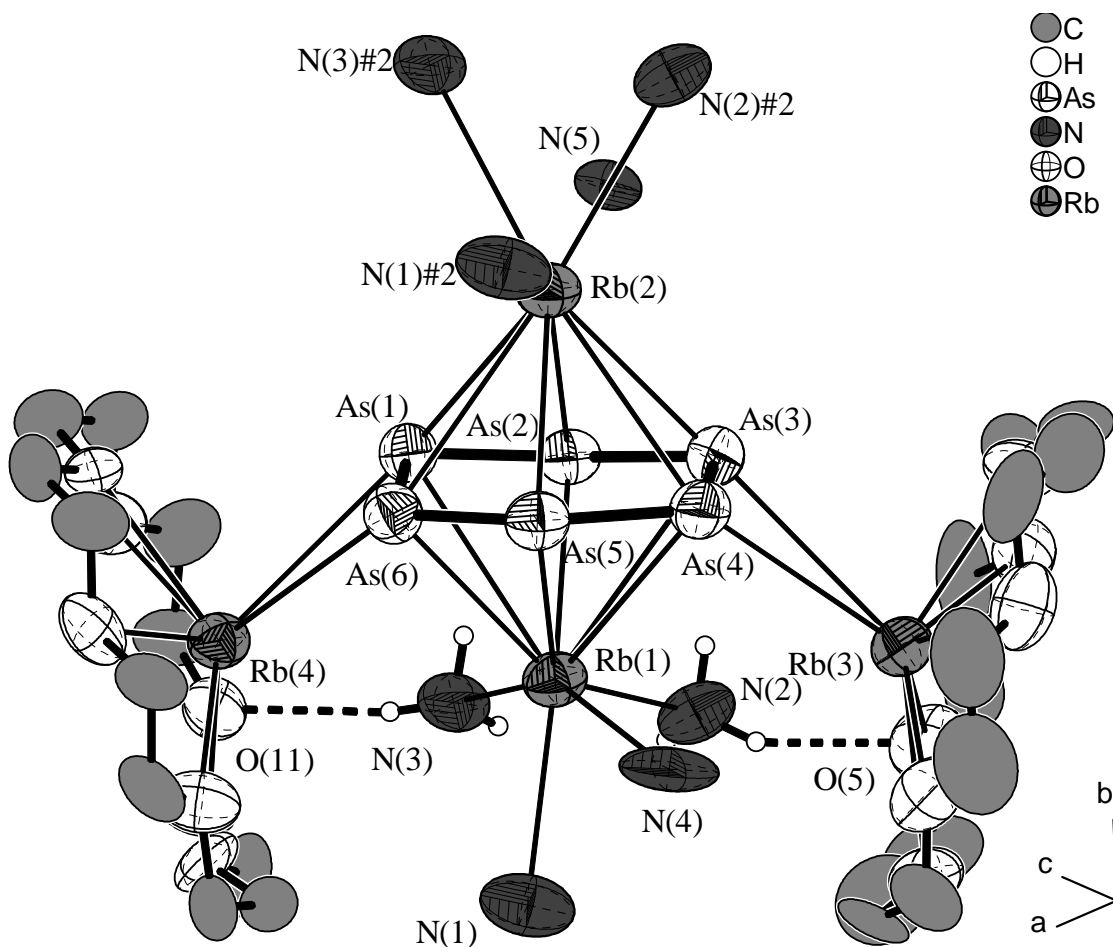


Abbildung 57: Darstellung der zentralen $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5(\text{As}_6)(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2]$ -Einheit in der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): As(1)-As(2) 2.399(4), As(2)-As(3) 2.420(4), As(3)-As(4) 2.414(4), As(4)-As(5) 2.407(4), As(5)-As(6) 2.395(4), As(6)-As(1) 2.415(3), Rb(1)-N(4) 3.49(2), Rb(1)-N(3) 3.24(2), Rb(1)-N(2) 3.10(2), Rb(1)-N(1) 3.15(2), Rb(2)-N(1)#2 3.18(2), Rb(2)-N(2)#2 3.33(2), Rb(2)-N(3)#2 3.47(2), Rb(2)-N(5) 3.31(1); As(2)-As(1)-As(6) 118.4(1), As(1)-As(2)-As(3) 118.4(1), As(4)-As(3)-As(2) 119.2(1), As(5)-As(4)-As(3) 119.4(1), As(6)-As(5)-As(4) 119.1(1), As(5)-As(6)-As(1) 119.8(1)

Symmetrieoperation: #2 x, y+1, z

Die Rubidiumkationen Rb(1) und Rb(2) koordinieren das Anion η^6 -artig von seiner Ober- und Unterseite. Die Rb-As Abstände liegen dabei zwischen 3.434(3) Å und 3.718(3) Å für Rb(1) und zwischen 3.456(3) Å und 3.714(3) Å für Rb(2) (siehe Abbildung 57). Die beiden Kationen liegen dabei nahezu senkrecht (Rb(2)-Zentrum-Rb(1) 178°) 2.624(3) Å unter bzw. 2.693(3) Å über dem Anionenzentrum.

Die Rubidiumkationen Rb(3) und Rb(4) koordinieren jeweils η^2 -artig an den Arsenatomen As(3)/As(4) und As(1)/As(6), wobei die Abstände 3.638(3) Å/3.659(3) Å und 3.581(3) Å/3.687(3) Å betragen. Diese beiden Kationen werden zusätzlich von je einem Molekül 18-Krone-6 koordiniert, wobei die Rb-O Abstände im Bereich von 2.90(1) Å bis

3.13(2) Å bzw. im Bereich von 2.83(1) Å bis 3.11(1) Å liegen und die Kationen um 1.041(7) Å bzw. 0.960(6) Å aus der Kronenetherebene in Richtung des Anions ausgelenkt sind.

Neben der Koordination durch das As_6^{4-} -Anion werden die Rubidiumkationen Rb(1) und Rb(2) von je vier Molekülen Ammoniak koordiniert, wobei drei davon (N(1), N(2), N(3)) als verbrückende Liganden fungieren, N(4) bzw. N(5) hingegen koordiniert nur an Rb(1) bzw. Rb(2). Die Rb–N Abstände liegen dabei im Bereich von 3.10(2) Å bis 3.49(2) Å.

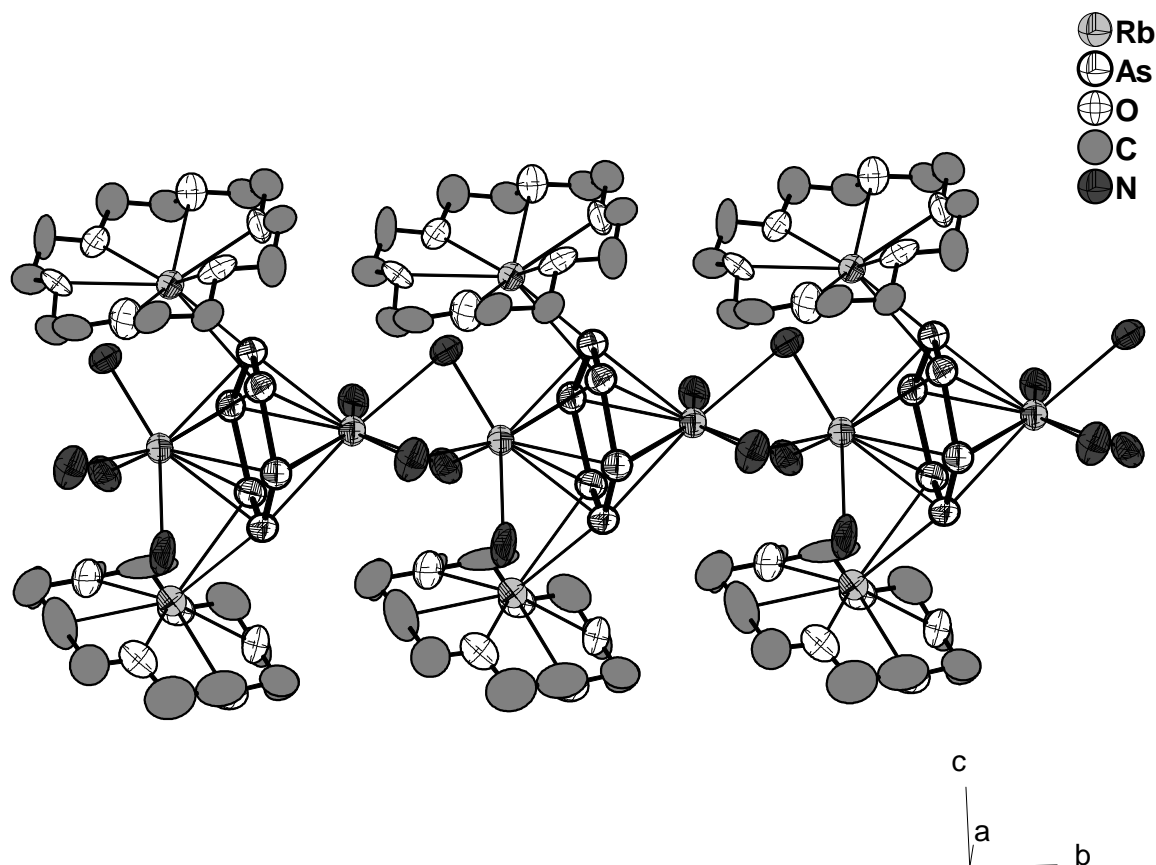


Abbildung 58: Darstellung eines $\infty^1[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5(\text{As}_6)(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2]$ -Stranges aus der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Diese dikationischen Komplexe der Zusammensetzung $[\text{NH}_3(\text{Rb}(\text{NH}_3)_3\text{Rb})\text{NH}_3]^{2+}$ bilden zusammen mit den anionischen $[(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2\text{As}_6]^{2-}$ -Komplexen einfach unendliche Stränge $\infty^1[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5(\text{As}_6)(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2]$, die parallel zur kristallographischen *b*-Achse verlaufen (siehe Abbildung 58). Abbildung 59 zeigt einen Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ mit Blickrichtung entlang der Stränge.

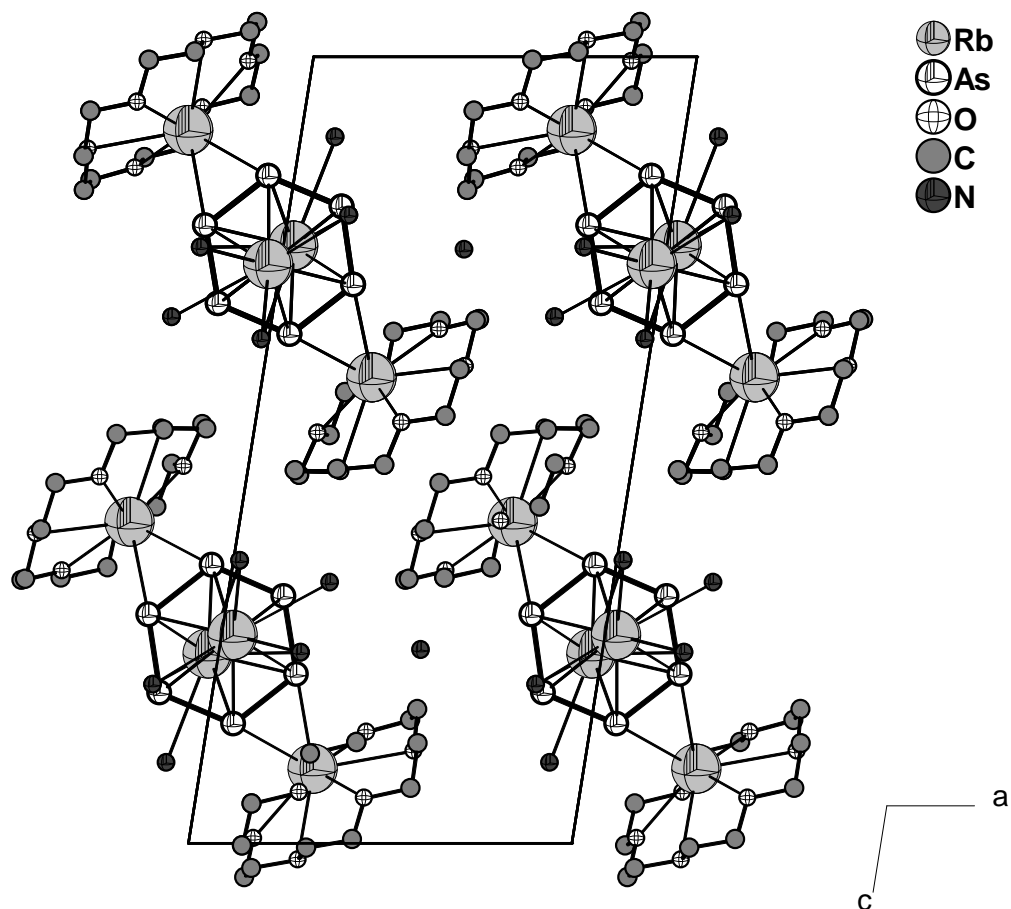


Abbildung 59: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ als Projektion auf die *ac*-Ebene mit Blickrichtung entlang der $\infty^1[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5(\text{As}_6)(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2]$ -Stränge.

Zwei Wasserstoffbrücken, die nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden wurden, verknüpfen zwei der drei verbrückenden Ammoniakmoleküle mit zwei benachbarten Kronenether. Sie sind in Abbildung 57 dargestellt und in Tabelle 44 aufgeführt.

Das sechste Ammoniakmolekül bildet keinerlei Kontakte zu anderen Atomen aus.

$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$	D-H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW-Radien/%
0.91	2.30	3.13(2)	151	N(2)-H(2E) \cdots O(5)	15
0.91	2.41	3.30(2)	167	N(3)-H(3C) \cdots O(11)	11

Tabelle 44: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

3.6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die beiden As_4^{2-} -Anionen in den Verbindungen $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{As}_4$ und $[\text{Cs}_{0.35}\text{Rb}_{0.65}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ unterscheiden sich in ihren Abmessungen nicht nennenswert von den bereits bekannten As_4^{2-} -Anionen. Aufgrund ihrer kristallographischen C_i Symmetrie betragen die Diederwinkel in beiden Anionen 0° . Auch die Bindungslängen und Winkel unterscheiden sich nur sehr wenig und stimmen auch gut mit den Werten der anderen As_4^{2-} -Anionen überein. Die durchschnittliche Bindungslänge von 2.38 \AA ist deutlich kürzer als der As–As Abstand im CoAs_3 von 2.46 \AA für die formalen As_4^{4-} Anionen. Dagegen stimmen sie sehr gut mit den im As_6^{4-} ermittelten Werten von 2.38 \AA und den durchschnittlichen Werten von B in As_7^{3-} -Anionen (2.36 \AA) überein. Wegen der Ähnlichkeiten der Bindungslängen in diesen drei Anionen kann die Bindungslänge nicht als Aromatizitätskriterium für diese Spezies verwendet werden [145]. Die ermittelten Bindungslängen fügen sich zudem sehr gut in die Reihe bereits bekannter Pn_4^{2-} -Anionen ein, wo die Bindungslängen von 2.15 \AA für P_4^{2-} über 2.75 \AA für Sb_4^{2-} bis hin zu 2.94 \AA für Bi_4^{2-} reichen. In Tabelle 45 gibt einen Überblick über die Bindungslängen in einigen zyklischen Tetra- und Hexapniktidanionen.

Verbindung	Durchschnittliche Abstände/ \AA
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{P}_4 \cdot 8.5\text{NH}_3$ [145]	2.17
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{P}_4)_{0.85}(\text{As}_4)_{0.15} \cdot 3\text{NH}_3$ [145]	2.21
$\text{Cs}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ [52,145]	2.15
$[\text{Li}(\text{NH}_3)]_2\text{As}_4$ [163]	2.36
$[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{As}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ [163]	2.35
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$ [145]	2.39
$[\text{Cs}_{0.35}\text{Rb}_{0.65}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ [163]	2.38
CoAs_3 [164]	2.46
A_4As_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) [46]	2.38
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$	2.41
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Sb}_4$ [54]	2.75
$[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Bi}_4$ [55]	2.94

Tabelle 45: Durchschnittliche Pn–Pn Abstände in einigen zyklischen Polypniktidanionen.

Aufgrund der bereits mehrfach angeführten Tendenzen, die aus dem HSAB-Prinzip folgen und der Verwendung von Kronenethern oder Kryptanden bilden sich in den beiden Verbindungen keine ausgedehnten Alkalimetall-Anionen-Substrukturen.

Das As_6^{4-} Anion in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ ist anders als in den dicht gepackten Festkörperverbindungen Rb_4As_6 und Cs_4As_6 nicht planar, sondern zeigt eine leichte Sesselkonformation. Theoretische Berechnungen [169] zeigen zudem, dass ein freies As_6^{4-} Anion eine Bootkonformation aufweisen sollte, wobei die in einer Valenzstrichformel zu formulierende Doppelbindung zu einem erheblichen Anteil von den freien Elektronenpaaren

getragen wird. Im vorliegenden Anion kann die As–As Bindung laut topologischer Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion am besten als depopulierte Einfachbindung beschrieben werden. Anders als die P_4^{2-} - und As_4^{2-} -Anionen zeigt das As_6^{4-} -Anion (ebenso wie das P_6^{4-}) keine Aromatizität der freien Elektronenpaare, und ist damit auch kein 6π Aromat [169]. Für das P_6^{4-} -Anion konnte dies auch über ^{31}P -Festkörper-NMR-Untersuchungen bestätigt werden [170].

Die erfolgreiche Synthese dieser Verbindung zeigt, dass freie As_6^{4-} -Anionen zumindest kurzzeitig in Lösung (grüne Farbe der Lösung als Anzeichen für As_6^{4-} -Anionen?) stabil sein müssen, bevor sie zu As_7^{3-} -Anionen weiterreagieren. Eine Begründung dafür, dass die kongruente Solvation der As_6^{4-} gerade in diesem Experiment gelang kann allerdings nicht gegeben werden.

3.7 Bismutide

3.7.1 Einführung

Einiges über verschiedene Bismutanionen wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln aufgezeigt. Daneben sind für alle Alkalimetalle die Verbindungen A_3Bi und ABi [160,171-173] mit den isolierten Bi^{3-} -Anionen und den kettenförmigen $^1_\infty[Bi^-]$ -Anionen bekannt. In den so genannten „Metallischen Salzen“ A_3Bi_2 [80] und A_5Bi_4 [49] ($A = K, Rb, Cs$) liegen hantelförmige Bi_2^{2-} - oder kettenförmige Bi_4^{4-} -Anionen neben einem einzelnen delokalisierten Elektron vor. Isolierte Bi_2^{2-} -Anionen wurden erstmals in der Verbindung $[K(2,2,2-crypt)]_2Bi_2$ nachgewiesen, die zunächst aus der Vorläuferverbindung $K_5In_2Bi_4$, später aber auch aus K_3Bi_2 , durch Extraktion mit en erhalten wurde [174].

3.7.2 Dibismutide Bi_2^{2-}

3.7.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[Cs(18-Krone-6)]_2Bi_2 \cdot 7NH_3$

3.7.2.1.1 Darstellung

Methode 1: In einem Schlenkrohr wurden 0.108 g (0.072 mmol) Cs_5Bi_4 und 0.095 g (0.360 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf die Edukte wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. In der tief blauen Lösung waren nach zwei Monaten Lagerung bei $-40^\circ C$ grüne nadelförmige Kristalle gewachsen.

Methode 2: In einem Schlenkrohr wurden 0.068 g (0.083 mmol) Cs_3Bi_2 und 0.066 g (0.250 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Auf die Edukte wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. In der tief blauen Lösung waren nach zwei Wochen Lagerung bei $-40^\circ C$ grüne nadelförmige Kristalle gewachsen.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.7.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 46 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[Cs(18-Krone-6)]_2Bi_2 \cdot 7NH_3$.

Summenformel	$C_{24}H_{69}Bi_2Cs_2N_7O_{12}$
Formelmasse/ $g\cdot mol^{-1}$	1331.64
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	10.1477(7)

$b/\text{\AA}$	31.257(2)
$c/\text{\AA}$	14.61(1)
$\beta/^\circ$	90.428(9)
$V/\text{\AA}^3$	4634(3)
Z	4
Detektorabstand/mm	70
ϕ -Bereich/ $^\circ$	0-345
ϕ -Inkrement/ $^\circ$	0.6
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.909
μ/mm^{-1}	9.185
$F(000)$	2536
Kristallgröße/ mm^3	0.50-0.20-0.05
Kristallfarbe	grün
Kristallform	nadelförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	1.91- 25.89
h, k, l	-12/12, -38/38, -17/17
Gemessene Reflexe	62808
Unabhängige Reflexe	8840
R_{int}	0.0788
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	98.1
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.297/0.632
Daten/Restraints/Parameter	8840/9/700
S	0.984
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0459/0.0336
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0906/0.0807
$\rho_{max}, \rho_{min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.601, -1.554

Tabelle 46: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Die Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ konnte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und isotrop, teilweise mit Abstandrestraints (SADI), verfeinert.

3.7.2.1.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ enthält das Bi_2^{2-} Anion, welches von zwei Cäsiumkationen koordiniert wird. Die beiden Kationen werden ihrerseits von je einem Kronenether und einem Ammoniakmolekül koordiniert, so dass ungeladene molekulare $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)]_2\text{Bi}_2$ als zentrale Baueinheit resultieren (siehe Abbildung 60). Diese sind entlang der c -Achse um etwa 65° gegeneinander verdreht. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage $4e$ der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

Der Bi–Bi Abstand im hantelförmigen Bi_2^{2-} beträgt $2.8635(4) \text{ \AA}$. Die beiden Kationen Cs(1) und Cs(2) koordinieren side-on am Anion, wobei sie dabei fast exakt über dem Zentrum

der Bi–Bi Bindung lokalisiert sind. Daraus resultieren Cs–Bi Abstände von 3.9495(5) Å bis 3.9773(5) Å.

Zusätzlich werden die beiden Kationen noch von je einem Molekül 18-Krone-6 koordiniert, wobei die Cs–O Abstände für Cs(1) von 3.067(4) Å bis 3.345(5) Å und für Cs(2) von 3.101(4) Å bis 3.365(5) Å, bei einer Auslenkung von 1.508(2) Å bzw. 1.567(2) Å, reichen. Die Ammoniakmoleküle N(1) und N(2) koordinieren an Cs(2) bzw. Cs(1) im Abstand von 3.357(7) Å bzw. 3.399(7) Å. Genauere Angaben zu Abständen finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 60.

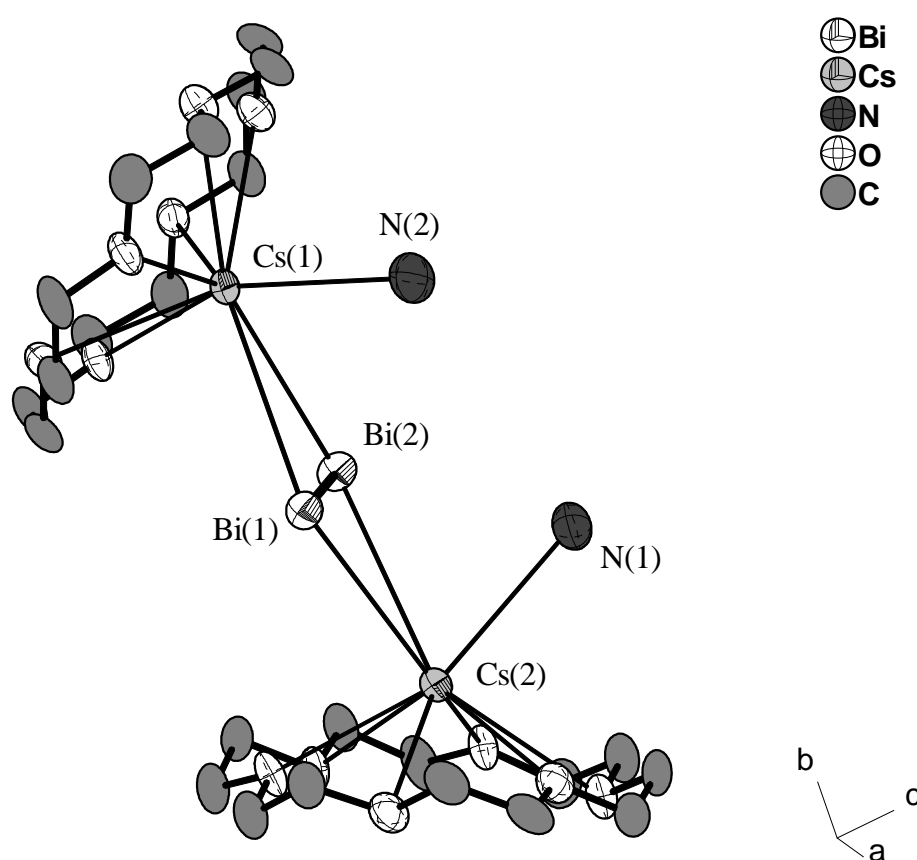


Abbildung 60: Darstellung der zentralen $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Bi}_2$ -Einheit aus der Struktur von $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å): Bi(1)–Bi(2) 2.8635(4), Bi(1)–Cs(2) 3.9495(5), Bi(1)–Cs(1) 3.9773(5), Bi(2)–Cs(1) 3.9542(5), Bi(2)–Cs(2) 3.9674(5), Cs(1)–N(2) 3.357(7), Cs(2)–N(1) 3.399(7)

Vier Moleküle Ammoniak (N(3), N(4), N(5), N(7)), die nicht direkt an einem Cäsiumkation koordinieren, sind an $\text{N}–\text{H} \cdots \text{N}$ und $\text{N}–\text{H} \cdots \text{O}$ Wasserstoffbrücken beteiligt, welche die zentralen $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Bi}_2$ Einheiten miteinander verbinden. N(6) ist zwar nicht Teil dieses Netzwerks, bildet aber auch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem benachbarten

Kronenether aus. Diese Wasserstoffbrücken wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ \AA}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden. Sie sind in Abbildung 61 dargestellt und in Tabelle 47 aufgeführt.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D-H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW- Radien/%
0.91(7)	2.68(8)	3.56(1)	161(8)	N(3)#1-H(3CN)#1 \cdots O(1)#1	1
1.02(8)	2.38(8)	3.362(8)	160(7)	N(4)-H(4AN) \cdots O(9)	13
0.68(9)	2.56(9)	3.228(9)	166(10)	N(4)-H(4BN) \cdots O(7)	6
1.1(1)	2.5(1)	3.61(1)	173(9)	N(5)#2-H(5AN)#2 \cdots N(3)#1	9
1.15(9)	2.40(9)	3.46(1)	154(6)	N(5)#2-H(5BN)#2 \cdots N(4)	13
1.01(6)	2.53(6)	3.51(1)	164(5)	N(6)#3-H(6CN)#3 \cdots O(8)	7
0.8(1)	2.5(1)	3.314(9)	162(9)	N(7)#1-H(7AN)#1 \cdots O(1)#1	8
0.9(1)	2.6(1)	3.43(1)	161(9)	N(7)#1-H(7BN)#1 \cdots N(4)	5

Tabelle 47: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperationen: #1 $x+1, -y+3/2, z+1/2$; #2 $-x+2, -y+1, -z+1$; #3 $x-1, y, z$

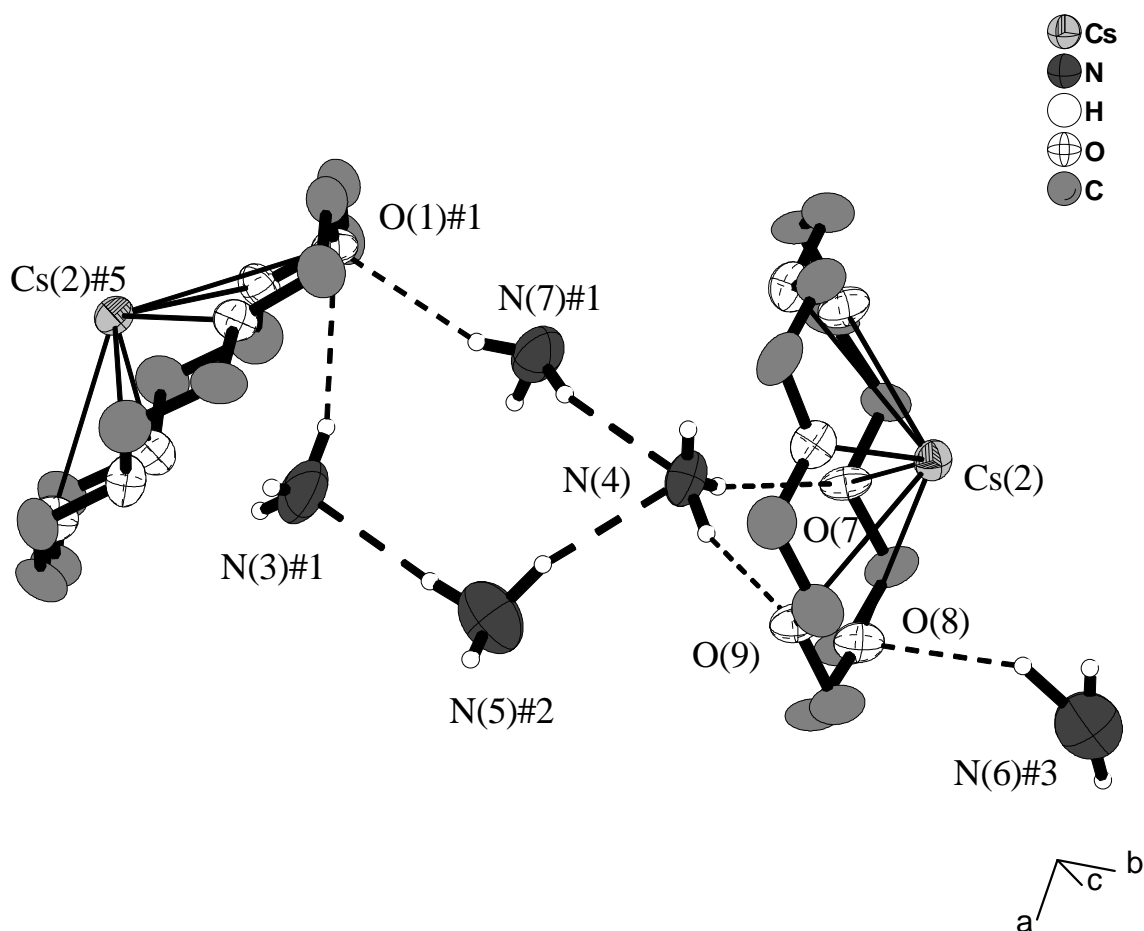


Abbildung 61: Darstellung der H-Brücken in der Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Symmetrieoperationen: #1 $x+1, -y+3/2, z+1/2$; #2 $-x+2, -y+1, -z+1$; #3 $x-1, y, z$; #5 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$

Abbildung 62 zeigt einen Strukturausschnitt von $\text{Cs(18-Krone-6)]}_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ als Projektion auf die bc -Ebene.

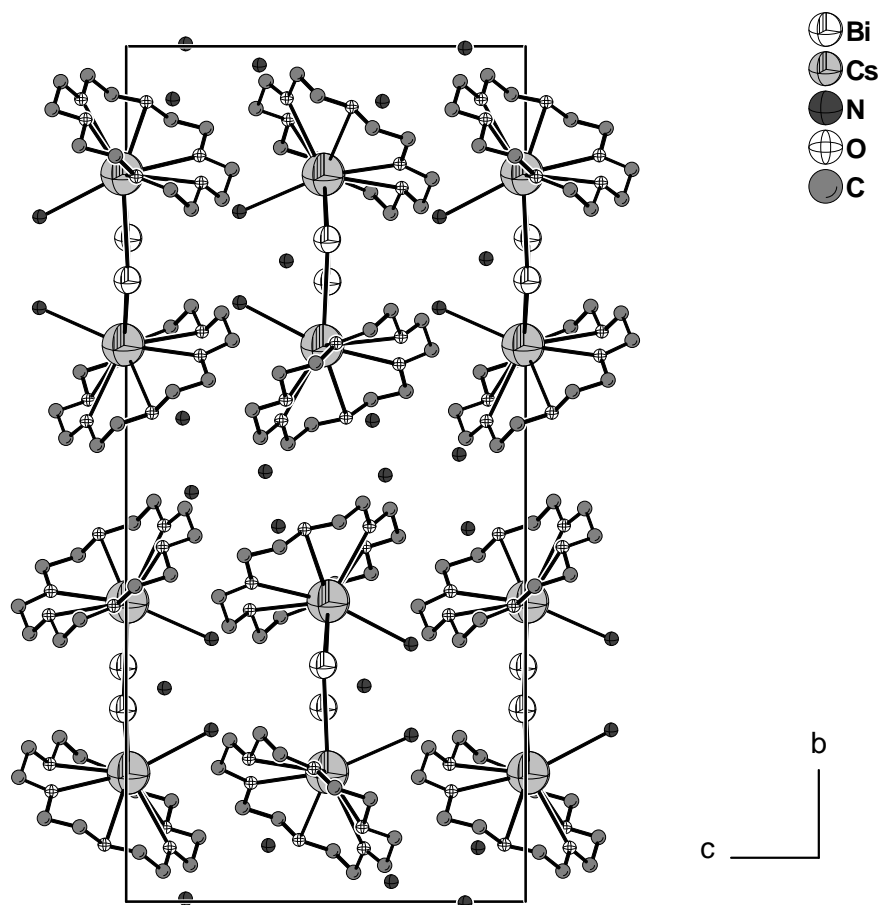


Abbildung 62: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Cs(18-Krone-6)}]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ als Projektion auf die bc -Ebene.

3.7.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

3.7.2.2.1 Darstellung

Methode 1: 0.071 g (0.09 mmol) Rb_3Bi_2 wurden in einem Schlenkrohr mit 0.072 g (0.27 mmol) 18-Krone-6 vermengt. Auf die Edukte wurden etwa 30 ml Ammoniak kondensiert und die blaue Lösung bei -40°C für zwei Monate gelagert. In dieser Zeit hatten sich in der blauen Lösung grüne nadel- bis plättchenförmige Kristalle gebildet.

Methode 2: In einem Schlenkrohr wurden Rb_5Bi_4 (0.148 g, 0.117 mmol) und 18-Krone-6 (0.155 g, 0.586 mmol) vorgelegt. Auf die Edukte wurden etwa 30 ml Ammoniak kondensiert und die blaue Lösung bei -40°C für drei Monate gelagert.

Methode 3: In vier Schlenkrohren wurde elementares Bismut in einer Lösung von Rubidium in etwa 30 ml Ammoniak im Beisein von 18-Krone-6 reduziert. Dabei wurden in einzelnen folgende Mengen verwendet. Kronenether wurde in etwa im Verhältnis 1:1 mit Rubidium eingesetzt.

Verhältnis Bi/Rb	Bi		Rb		18-Krone-6
1:1	1.646 mmol	0.344 g	1.646 mmol	0.141 g	0.435 g
2:1	1.638 mmol	0.342 g	0.819 mmol	0.070 g	0.216 g
3:1	1.770 mmol	0.370 g	0.590 mmol	0.050 g	0.156 g
4:1	1.325 mmol	0.277 g	0.331 mmol	0.028 g	0.088 g

Tabelle 48: Eingesetzte Mengen an Bi und Rb für die Synthese von $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.7.2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 49 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{69}\text{Bi}_2\text{N}_7\text{O}_{12}\text{Rb}_2$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1236.76
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	10.1586(6)
$b/\text{\AA}$	30.573(1)
$c/\text{\AA}$	14.656(1)
$\beta/^\circ$	90.516(8)
$V/\text{\AA}^3$	4551.7(4)
Z	4
Detektorabstand/mm	70
ϕ -Bereich/ $^\circ$	0-124.8
ϕ -Inkrement/ $^\circ$	0.6
Belichtungszeit/min	3

$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.805
μ/mm^{-1}	9.899
F(000)	2392
Kristallgröße/ mm^3	0.60·0.40·0.10
Kristallfarbe	grün
Kristallform	plättchenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.11- 25.93
h, k, l	-12/12, -35/37, -17/17
Gemessene Reflexe	22178
Unabhängige Reflexe	8600
R_{int}	0.0567
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	96.9
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.1469/0.5512
Daten/Restraints/Parameter	8600/0/523
S	0.954
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0506/0.0352
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0942/0.0506
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.990, -1.576

Tabelle 49: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Die Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ konnte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-RED und X-SHAPE durchgeführt. Die Wasserstoffatome der Kronenether wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ammoniak-Wasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und isotrop verfeinert.

3.7.2.2.3 Strukturbeschreibung

Die Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ kristallisiert isostrukturell zu $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ (siehe 3.7.2.1) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

Wie in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ wird die Bi_2^{2-} -Hantel (Bi–Bi 2.8559(4) Å) von zwei Rubidiumkationen koordiniert, die ihrerseits von je einem Molekül 18-Krone-6 und einem Ammoniakmolekül koordiniert werden (siehe Abbildung 63). Die Rb–Bi Abstände reichen dabei von 3.9139(7) Å bis 3.9644(6) Å.

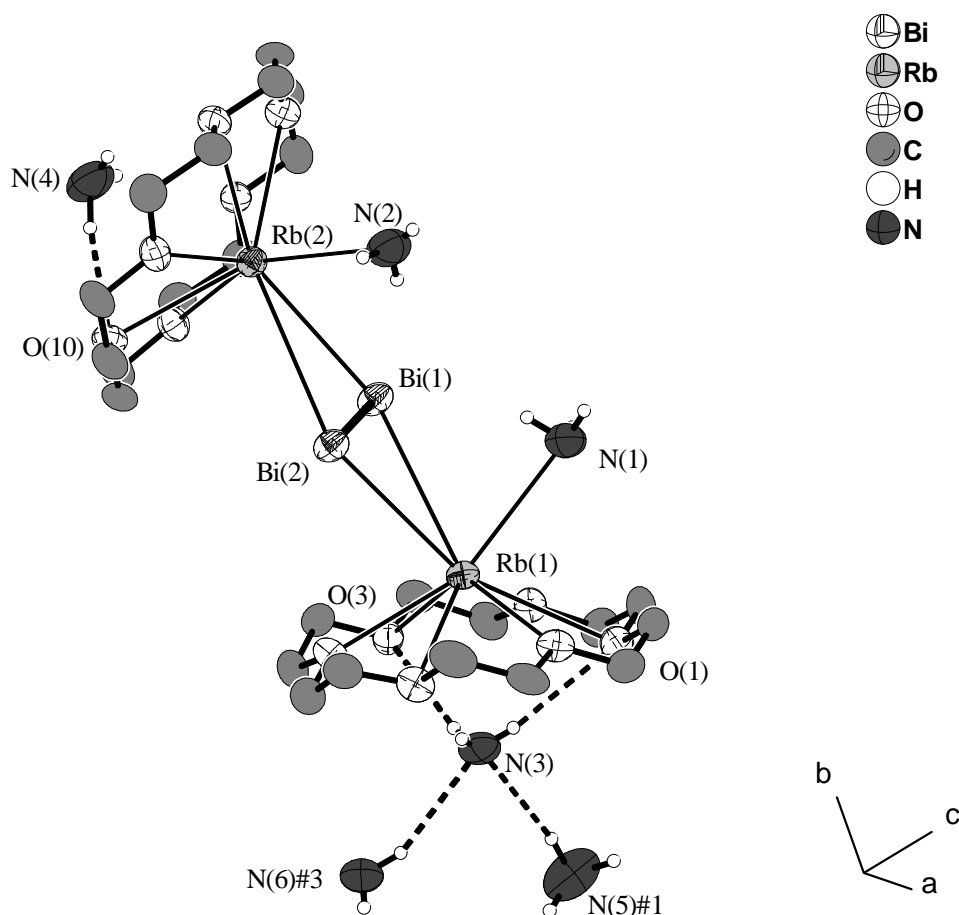


Abbildung 63: Darstellung der zentralen $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Bi}_2$ -Einheit und der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å): Bi(1)-Bi(2) 2.8559(4), Bi(1)-Rb(1) 3.9260(6), Bi(1)-Rb(2) 3.9452(7), Bi(2)-Rb(1) 3.9139(7), Bi(2)-Rb(2) 3.9644(6), Rb(1)-N(1) 3.303(7), Rb(2)-N(2) 3.240(9)

Symmetrieoperationen: #1 $-x+2, -y, -z+1$; #2 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$

Rb(1) bzw. Rb(2) ist um 1.382(2) Å bzw. 1.332(2) Å aus der Kronenetherebene in Richtung des Anions hin ausgelenkt. Die Rb–O Abstände liegen für Rb(1) im Bereich von 2.976(4) Å bis 3.292(4) Å und für Rb(2) im Bereich von 2.963(4) Å bis 3.283(5) Å. Die beiden Ammoniakmoleküle N(1) und N(2) koordinieren an Rb(1) bzw. Rb(2) im Abstand von 3.303(7) Å bzw. 3.240(9) Å.

Allerdings sind die Wasserstoffbrücken anders als in $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Nur N(3), N(4), N(5) und N(6) beteiligen sich an N–H \cdots N und N–H \cdots O Wasserstoffbrücken. Diese führen aber anders als in $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ zu keiner Verknüpfung der zentralen in $[\text{Rb}(\text{18-Krone-6})(\text{NH}_3)]_2\text{Bi}_2$ Einheiten. Diese Wasserstoffbrücken wurden nach den Kriterien $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{A}) + 2.400 \text{ Å}$ und $\angle (\text{DHA}) > 110^\circ$ routinemäßig vom Programm SHELXL aufgefunden. Sie sind in Abbildung 63 dargestellt und in Tabelle 50 aufgeführt.

$d(\text{D}-\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	$\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$	$\text{H}\cdots\text{A}$ Abstandsverkürzung gegenüber den vdW- Radien/%
0.83(7)	2.42(8)	3.212(8)	161(6)	$\text{N}(3)-\text{H}(3\text{AN})\cdots\text{O}(3)$	11
0.77(9)	2.6(1)	3.352(9)	171(9)	$\text{N}(3)-\text{H}(3\text{CN})\cdots\text{O}(1)$	4
1.0(1)	2.3(1)	3.217(9)	170(9)	$\text{N}(4)-\text{H}(4\text{BN})\cdots\text{O}(10)$	15
1.1(2)	2.4(2)	3.46(1)	155(10)	$\text{N}(5)\#1-\text{H}(5\text{AN})\#1\cdots\text{N}(3)$	13
0.9(1)	2.6(1)	3.39(1)	156(9)	$\text{N}(6)\#3-\text{H}(6\text{BN})\#3\cdots\text{N}(3)$	5

Tabelle 50: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrioperationen: #1 $-x+2, -y, -z+1$; #2 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$

Abbildung 64 zeigt einen Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ als Projektion auf die ab -Ebene.

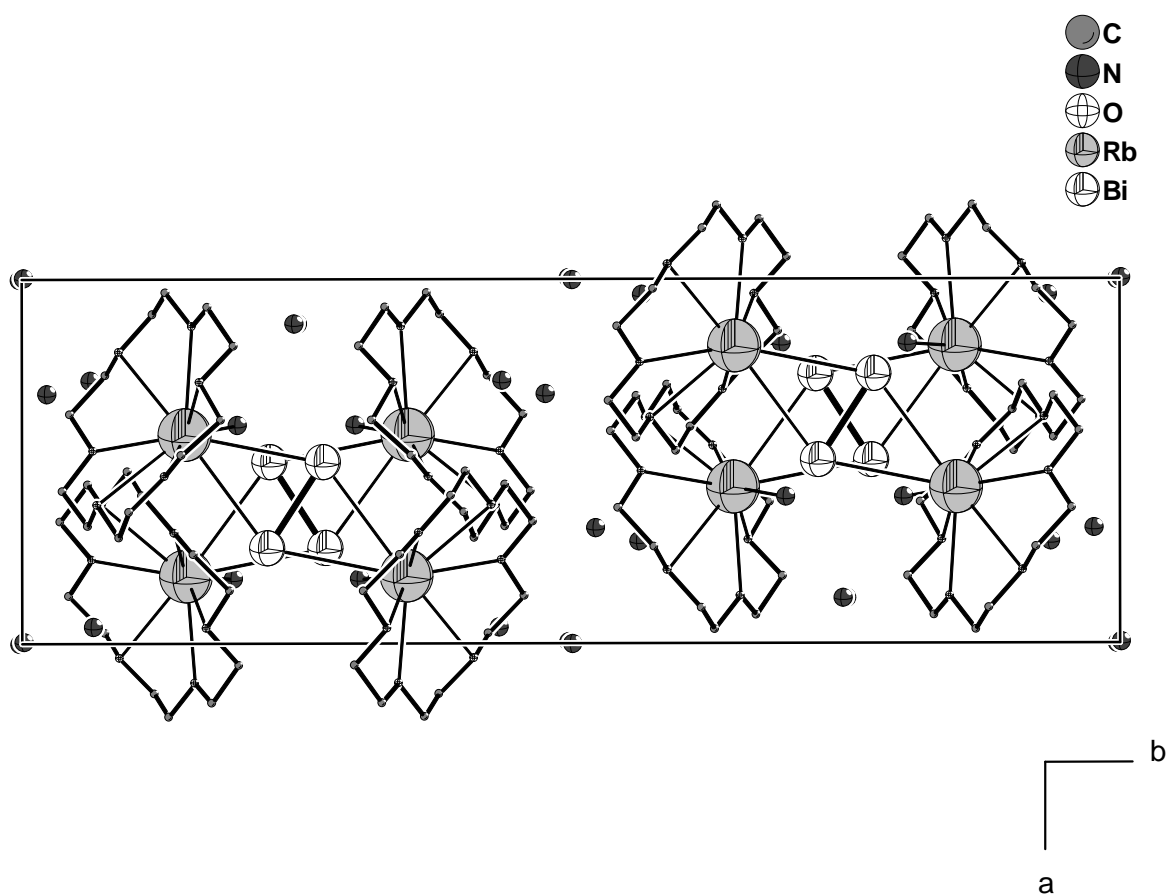


Abbildung 64: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ als Projektion auf die ab -Ebene.

3.7.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die beiden isostrukturellen Verbindungen $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ enthalten das ungewöhnliche Bi_2^{2-} -Anion. Für dieses Anion muss in einer Valenzstrichformel eine Bi–Bi Doppelbindung formuliert werden. Die Bindungslängen in den beiden Anionen unterscheiden sich mit rund 2.864 Å und 2.856 Å kaum von einander. Diese Bindung ist deutlich kürzer als die Bi–Bi Einfachbindungen, wie sie z.B. in Bi_2^{4-} (aus $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [167], 3.15 Å), Bi_2Ph_4 (2.99 Å) [175] und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$ (3.04 Å) [176] vorliegen. Dagegen ist sie etwas länger als in Bi_2^{2-} aus $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{Bi}_2$ mit 2.838 Å [174] oder in der neutralen Molekülverbindung $[\{2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\}_2\text{H}_3\text{C}_6\}_2\text{Bi}_2$ mit 2.833 Å [57], was wahrscheinlich an der direkten Koordination mit Cäsium oder Rubidium liegt. Ähnliches stellt man auch in Cs_3Bi_2 fest, wo die viel längere Bindung von 2.976 Å für das Bi_2^{2-} Anion auf die Wechselwirkung des Anions mit den umgebenden neun Cäsiumkationen zurückgeführt wird [80]. Diese Verlängerung von homoatomaren Bindungen durch Koordination mit Alkalimetall Kationen wurde bereits für die As_7^{3-} - oder Sb_7^{3-} -Anionen beschrieben.

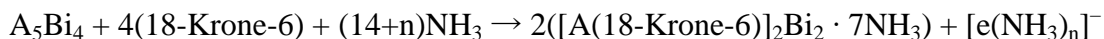
Das Bi_2^{2-} -Anion ist isovalenzelektronisch mit dem O_2 -Molekül, im Gegensatz zu diesem ist es allerdings diamagnetisch [174]. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass das Bi_2^{2-} -Anion aufgrund „spin-orbital couplings“ anders als die anderen Pn_2^{2-} -Anionen ($\text{Pn} = \text{N-Sb}$) einen „closed-shell“ Grundzustand $((2e_{g1/2})^2(1e_{g2/3})^0)$ besitzt, was seinen Diamagnetismus erklärt [177].

Für die Bildung von beiden Verbindungen aus A_3Bi_2 und A_5Bi_4 lassen sich problemlos Gleichung 8 und Gleichung 9 formulieren.

Gleichung 8:



Gleichung 9:



Warum sich aber $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ bei der direkten Reduktion von Bismut mit Rubidium, selbst bei einem Verhältnis von 4:1, was weit von der nötigen Stöchiometrie nach Gleichung 10 entfernt ist, als einziges kristallines Produkt bildet ist dagegen unklar.

Gleichung 10:



3.7.3 Polybismutide

3.7.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$

3.7.3.1.1 Darstellung

Methode 1: Auf 0.177 g (0.331 mmol) K_3Bi_2 wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. Die zu Anfang blaue Lösung entfärbte sich während sie bei -40°C für einen Monat gelagert wurde.

Methode 2: Auf 0.288 g (0.279 mmol) K_5Bi_4 wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert und die blaue Lösung bei -40°C für sechs Monate gelagert.

In beiden Schlenkrohren bildeten sich metallisch silbrige Kristalle. Auch Ansätze mit Zusatz eines Überschusses an 18-Krone-6 führten zum selben Ergebnis.

Die Kristalle zeigten auch unter kaltem Öl eine beachtliche Zersetzungstendenz mit Gasentwicklung. Dabei schienen alle untersuchten Kristalle, selbst sehr kleine Nadeln, aus noch deutlich kleineren Fasern aufgebaut zu sein. Zudem waren alle Kristalle extrem duktil.

An verschiedenen Kristallen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

3.7.3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 51 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{Bi}_4\text{H}_{12}\text{K}_4\text{N}_4$
Formelmasse/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1060.46
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7.344(2)
$b/\text{\AA}$	9.624(3)
$c/\text{\AA}$	13.312(3)
$\alpha/^\circ$	105.78(3)
$\beta/^\circ$	90.13(2)
$\gamma/^\circ$	101.07(3)
$V/\text{\AA}^3$	887.1(5)
Z	2
Detektorabstand/mm	60
φ -Bereich/ $^\circ$	0-353.8
φ -Inkrement/ $^\circ$	1.2
Belichtungszeit/min	27
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	3.970
μ/mm^{-1}	40.466
F(000)	896
Kristallgröße/ mm^3	0.40·0.02·0.02
Kristallfarbe	metallisch silbrig
Kristallform	faser-/nadelförmig

θ -Bereich/°	2.24-25.65
h, k, l	-8/8, -11/11, -16/16
Gemessene Reflexe	2602
Unabhängige Reflexe	1894
R_{int}	0.1035
Vollständigkeit gegenüber θ /%	56.4
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.340/0.446
Daten/Restraints/Parameter	1894/0/113
S	0.961
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1225/0.0756
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.1770/ 0.1651
$\rho_{max}, \rho_{min}/e\text{\AA}^{-3}$	2.732, -3.080

Tabelle 51: Kristallographische Daten von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.

Alle vermessenen Kristalle stellten sich als aus mindestens zwei Individuen bestehend heraus. Daher wurden die gesammelten Datensätze als verwachsene Zwillinge integriert. Zudem wurden für die Strukturlösung und –verfeinerung nur Reflexe aus dem Auflösungsbereich $0.85\text{-}\infty$ verwendet.

Die Struktur von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$ konnte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und isotrop auf den Stickstoffatomen reitend (AFIX) verfeinert.

3.7.3.1.3 Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$ besteht aus jeweils vier kristallographisch unabhängigen Kalium- und Bismutatomen sowie aus vier Ammoniakmolekülen. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage $2i$ der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bismutatome sind dabei zu $^1_\infty[\text{Bi}^-]$ -Ketten mit 4_1 -Schraubung verbunden, die parallel zur kristallographischen a -Achse verlaufen.

Die vier unabhängigen Bi–Bi Abstände liegen im Bereich zwischen $3.052(3)\text{ \AA}$ und $3.067(3)\text{ \AA}$ sehr nahe beieinander. Die Bindungswinkel liegen dabei im Bereich von $109.42(7)^\circ$ bis $111.72(9)^\circ$ und die Torsionswinkel zwischen $53.79(9)^\circ$ und $70.25(9)^\circ$, wobei letztere in zwei Gruppen mit Mittelwerten von 54.4° und 69.7° eingeteilt werden können. Genauere Angaben zu Abständen, Winkeln und Torsionswinkeln finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 65.

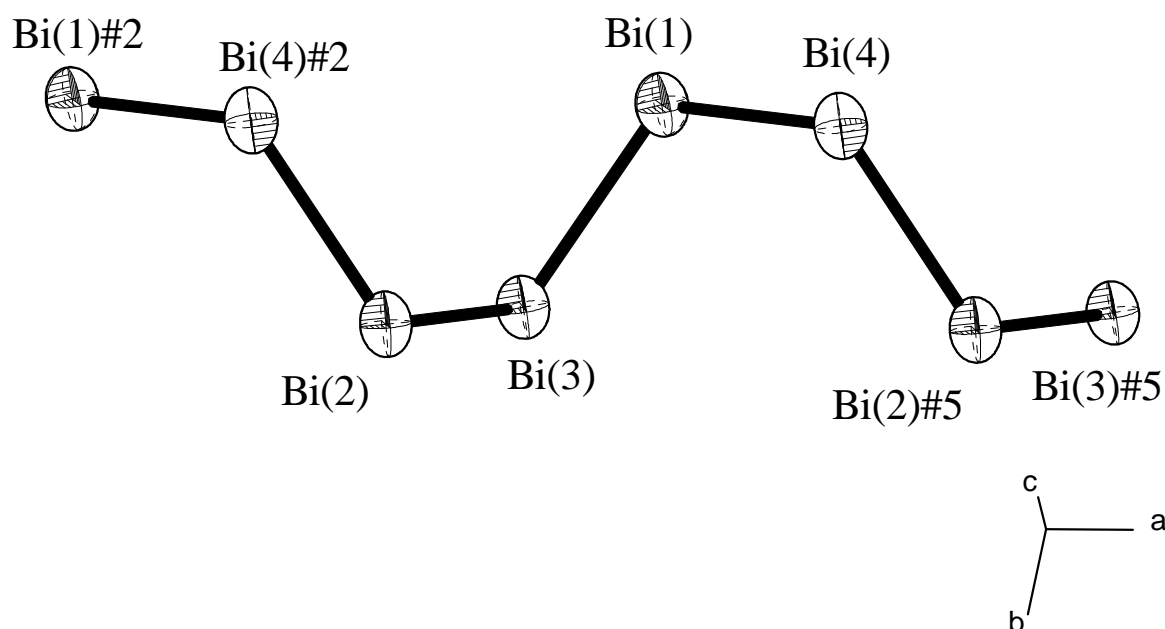


Abbildung 65: Darstellung der $^1_\infty[\text{Bi}^-]$ -Ketten aus der Struktur von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å), Winkel (in °) und Torsionswinkel (in °): Bi(1)-Bi(3) 3.052(3), Bi(1)-Bi(4) 3.065(2), Bi(2)-Bi(3) 3.061(2), Bi(2)-Bi(4)#2 3.067(3); Bi(3)-Bi(1)-Bi(4) 111.58(9), Bi(3)-Bi(2)-Bi(4)#2 111.72(9), Bi(1)-Bi(3)-Bi(2) 109.42(7), Bi(1)-Bi(4)-Bi(2)#5 111.15(7); Bi(4)#2-Bi(2)-Bi(3)-Bi(1) 54.98(8), Bi(2)-Bi(3)-Bi(1)-Bi(4) 70.25(9), Bi(3)-Bi(1)-Bi(4)-Bi(2)#5 53.79(9), Bi(1)-Bi(4)-Bi(2)#5-Bi(3)#5 69.21(9)

Symmetrioperationen: #2 $x-1, y, z$; #5 $x+1, y, z$

Jedes Bismutatom wird von sechs (Bi(1), Bi(2)) oder fünf (Bi(3), Bi(4)) Kaliumkationen im Abstand von 3.60(1) Å bis 3.98(1) Å koordiniert (siehe Abbildung 66).

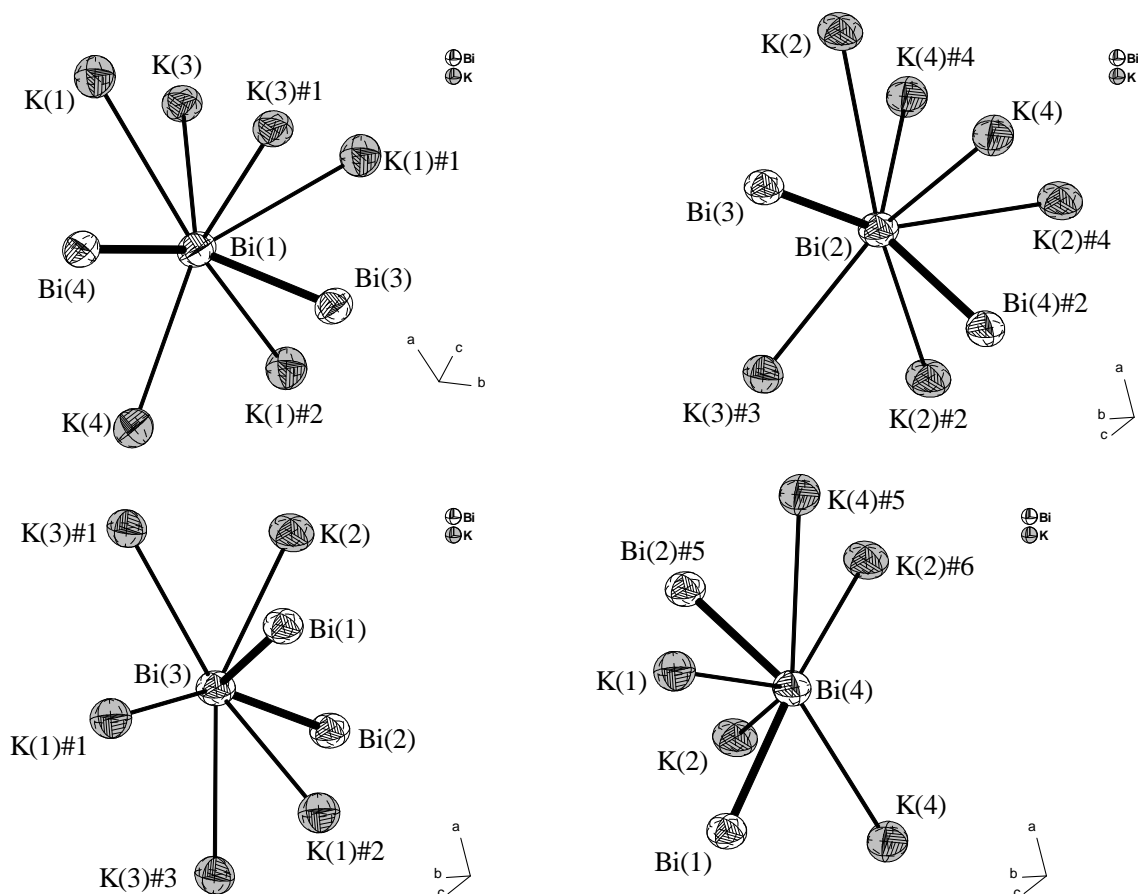


Abbildung 66: Darstellung der Koordination der Bismutatome Bi(1), Bi(2), Bi(3) und Bi(4) durch Kaliumkationen. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å): Bi(1)-K(1)#2 3.666(8), Bi(1)-K(4) 3.73(1), Bi(1)-K(1)#1 3.78(1), Bi(1)-K(1) 3.913(9), Bi(1)-K(3) 3.97(1), Bi(2)-K(3)#3 3.648(8), Bi(2)-K(2)#2 3.675(8), Bi(2)-K(2)#4 3.69(1), Bi(2)-K(4) 3.71(1), Bi(2)-K(2) 3.899(8), Bi(2)-K(4)#4 3.98(1), Bi(3)-K(2) 3.62(1), Bi(3)-K(1)#1 3.68(1), Bi(3)-K(1)#2 3.73(1), Bi(3)-K(3)#3 3.749(7), Bi(3)-K(3)#1 3.825(8), Bi(4)-K(1) 3.60(1), Bi(4)-K(2) 3.68(1), Bi(4)-K(2)#6 3.73(1), Bi(4)-K(4) 3.783(9), Bi(4)-K(4)#5 3.872(7)

Symmetrieoperationen: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 $x-1, y, z$; #3 $-x, -y+1, -z+1$; #4 $-x, -y+1, -z$; #5 $x+1, y, z$; #6 $-x+1, -y+1, -z$

Die Kaliumkationen werden dabei von fünf bis sechs Bismutatomen zweier benachbarter Ketten koordiniert. Zusätzlich koordinieren noch ein bis drei Ammoniakmoleküle im Abstand von 2.81(4) Å bis 3.44(8) Å an jedem Kation (siehe Abbildung 67). Jedes dieser Ammoniakmoleküle fungiert als verbrückender Ligand zwischen jeweils zwei Kationen (siehe Abbildung 68).

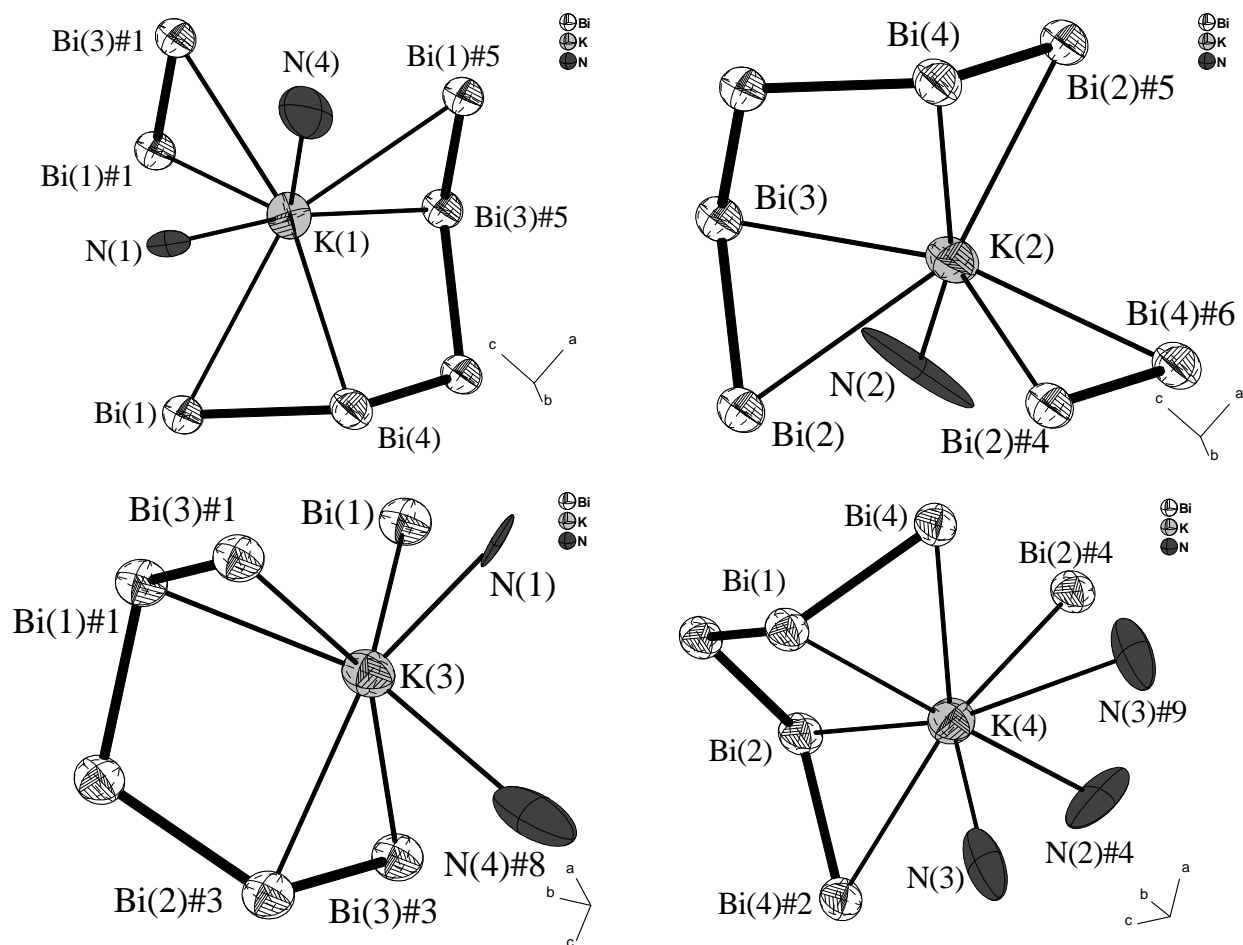


Abbildung 67: Darstellung der Koordinationssphären der Kaliumkationen K(1), K(2), K(3) und K(4) in der Struktur von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å): K(1)-Bi(1)#5 3.666(8), K(1)-Bi(3)#1 3.68(1), K(1)-Bi(3)#5 3.73(1), K(1)-Bi(1)#1 3.78(1), K(1)-Bi(1) 3.913(9), K(1)-Bi(4) 3.60(1), K(1)-N(1) 3.18(7), K(1)-N(4) 3.26(7), K(2)-Bi(2)#5 3.675(8), K(2)-Bi(2)#4 3.69(1), K(2)-Bi(4)#6 3.73(1), K(2)-Bi(2) 3.899(8), K(2)-Bi(3) 3.62(1), K(2)-Bi(4) 3.68(1), K(2)-N(2) 2.87(5), K(3)-Bi(2)#3 3.648(8), K(3)-Bi(1)#1 3.66(1), K(3)-Bi(3)#3 3.749(7), K(3)-Bi(3)#1 3.825(8), K(3)-Bi(1) 3.97(1), K(3)-N(1) 2.81(4), K(3)-N(4)#8 3.42(8), K(4)-Bi(4)#2 3.872(7), K(4)-Bi(2)#4 3.98(1), K(1)-Bi(1) 3.73(1), K(2)-Bi(2) 3.71(1), K(4)-Bi(4) 3.783(9), K(4)-N(3) 2.98(7), K(4)-N(2)#4 3.05(5), K(4)-N(3)#9 3.44(8)

Symmetrieoperationen: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 $x-1, y, z$; #3 $-x, -y+1, -z+1$; #4 $-x, -y+1, -z$; #5 $x+1, y, z$; #6 $-x+1, -y+1, -z$; #8 $-x+1, -y, -z+1$; #9 $-x, -y, -z$

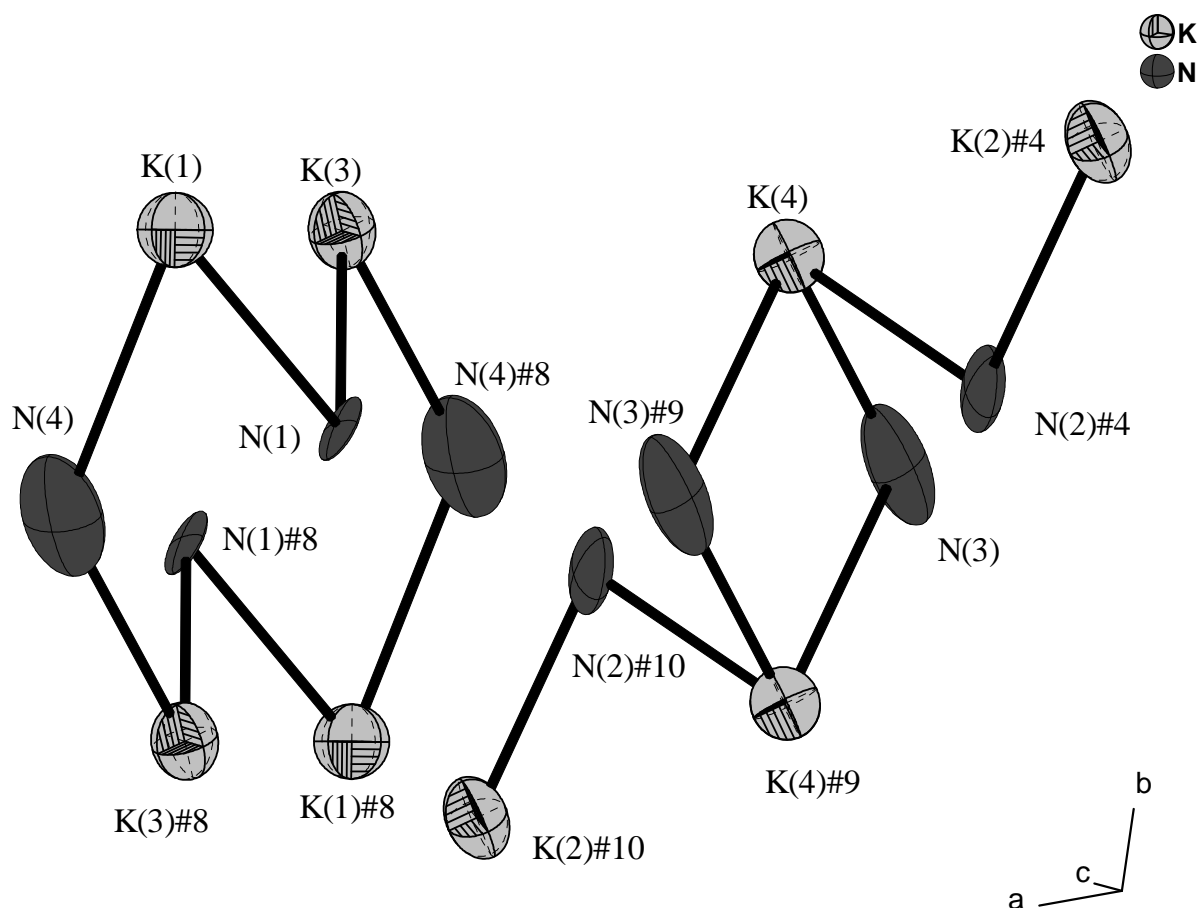


Abbildung 68: Darstellung der verbrückenden Koordination der Ammoniakmoleküle in $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine H-Atome eingezeichnet.

Durch die Kaliumkationen werden die Bismutketten zu Schichten verknüpft, die parallel zur ac -Ebene verlaufen (siehe Abbildung 69). Die an den Kaliumkationen koordinierenden Ammoniakmoleküle befinden sich an den Ober- und Unterseiten dieser Schichten. Über die Ammoniakmoleküle N(3) und N(4) werden die einzelnen Schichten miteinander verknüpft.

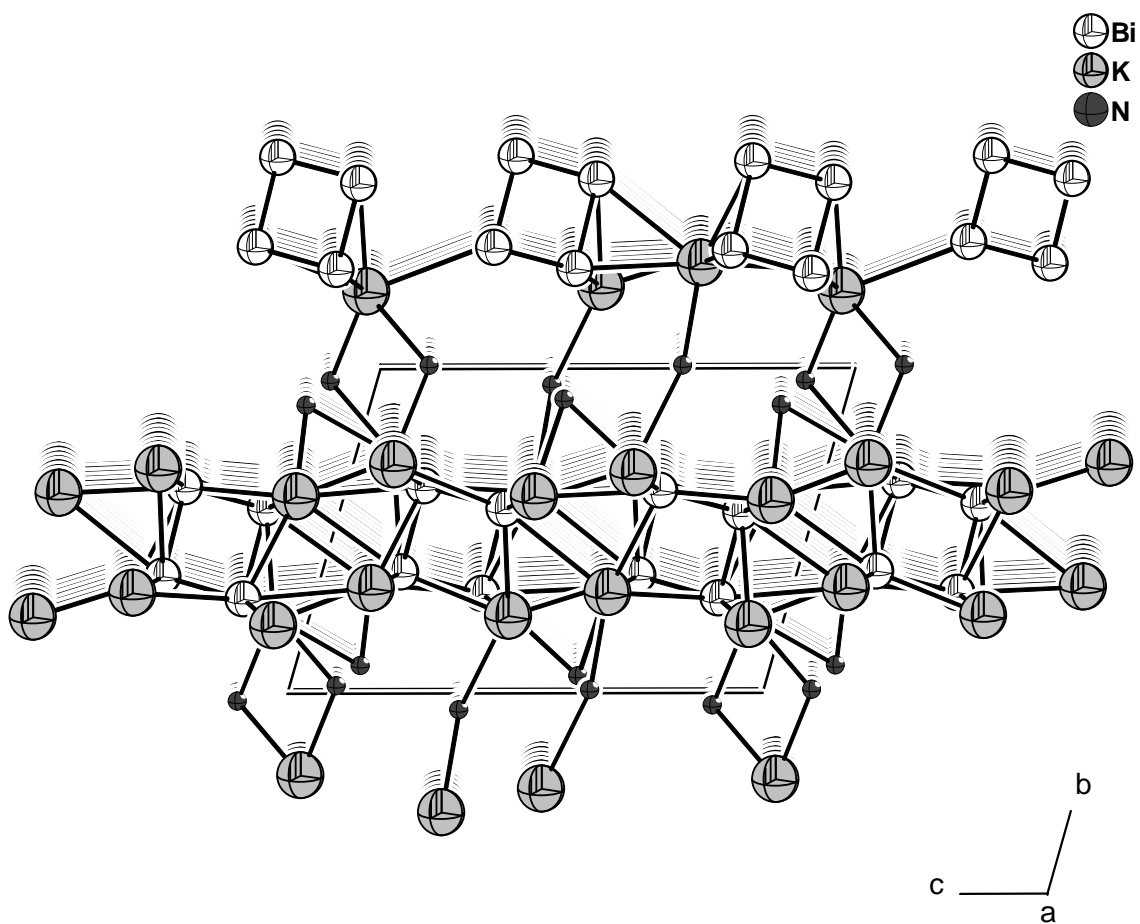


Abbildung 69: Darstellung der durch Ammoniakmoleküle verknüpften Schichten in $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.

3.7.3.2 Diskussion und Zusammenfassung

Die Verbindung zeigt, wie schon die Summenformel vermuten lässt, sehr große Ähnlichkeit mit der reinen Festkörperverbindung KBi [160]. In beiden liegen helikale Ketten mit 4_1 -Schraubung vor. Die Bi–Bi Abstände liegen in der hier vorgestellten Verbindung im Bereich zwischen 3.05 Å bis 3.07 Å und damit im Bereich der in KBi beobachteten Abstände (3.06 Å bis 3.09 Å). Daneben sind auch die Bindungswinkel (hier: 109.2° bis 111.7°; KBi: 107.2° bis 114.5°) und die Torsionswinkel (hier: 53.8° bzw. 69.7°; KBi: 54.7° bzw. 68.0°; jeweils als Mittelwerte der beiden Gruppen) recht ähnlich. Ebenso erfolgt auch die Koordination der Kette durch die Kaliumkationen in beiden Fällen auf ähnliche Weise. In KBi wird jedes Bismutatatom von sechs oder sieben Kaliumkationen im Abstand von 3.57 Å bis 4.01 Å koordiniert und in KBi · NH₃ beträgt die Koordinationszahl der Bismutatome fünf bis sechs (3.60 Å bis 3.98 Å).

Im Gegensatz zu Rb₃Bi₂/Cs₃Bi₂ oder Rb₅Bi₄/Cs₅Bi₄ bildeten sich aus den entsprechenden Kaliumverbindungen keine Bi₂²⁻ Anionen. Ebenso wenig wurde die Bildung von Verbindungen mit den Bi₄²⁻ Anionen beobachtet, wie von Fässler [56] oder Corbett [55] für ähnliche Versuche mit K₅Bi₄/K₃Bi₂ in en mit 2,2,2-crypt beschrieben.

3.8 Zyklische Phenylsubstituierte Anionen mit Gruppe 14/15

Elementkombinationen

3.8.1 Einführung

Auf dem Gebiet der Anionen der schwereren Elemente aus Gruppe 14 und 15 sind neben unsubstituierten Ionen wie Sb_2^{4-} [118,178], Sb_4^{2-} [54], Sb_7^{3-} [118,121,179], Sb_{11}^{3-} [140], Sb_5^{5-} [106] oder Sn_9^{4-} [104,180,181] auch solche mit organischen Resten bekannt. Zu dieser Gruppe gehören z.B. die Anionen *catena*- $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$ [59], $\text{Sb}_2\text{Ph}^{3-}$ [58], $\text{Sb}_3(t\text{-Bu})_4^-$ [182] und Sb_3Ph_4^- [125]. Neutrale homoatomare (phenyl-)substituierte Moleküle des Zinns und Antimons sind seit längerer Zeit in großer Vielfalt bekannt. Dies beinhaltet sowohl *catena*- (Sn_2Ph_6 [183], Sn_3Ph_8 [184], Sb_2Ph_4 [185]) als auch *cyclo*-Verbindungen ($\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}$ [186], Sb_6Ph_6 [187]). Dagegen ist $\text{Sb}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_4$ [188] ein seltenes Beispiel für eine heteroatomare Zinn-Antimon Verbindung.

3.8.2 *cyclo*-[Sb(Ph)SbSn(Ph₂)Sn(Ph₂)Sb]²⁻

3.8.2.1 Darstellung und Charakterisierung von [K(18-Krone-6)]₂[Sb₃Sn₂Ph₅] · 2NH₃

3.8.2.1.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.019 g (0.056 mmol) Ph_2SnCl_2 , 0.215 g (0.222 mmol) K_3Sb_7 und 0.176 g (0.666 mmol) 18-Krone-6 vorgelegt. Darauf wurden etwa 20 ml Ammoniak kondensiert. In der gelb-orangen Lösung bildeten sich innerhalb von zwei Monaten Lagerung bei -40°C rosafarbene säulenförmige Kristalle von bis zu 10 mm Länge.

An einem geeignet erscheinenden Kristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.8.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 52 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{79}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_3\text{Sn}_2$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1629.02
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
$a/\text{\AA}$	17.5697(8)
$b/\text{\AA}$	19.037(2)
$c/\text{\AA}$	45.291(2)
$V/\text{\AA}^3$	15149(2)

Z	8
Detektorabstand/mm	110
φ -Bereich/°	0-265.8
φ -Inkrement/°	0.3
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.429
μ/mm^{-1}	1.863
F(000)	6432
Kristallgröße/ mm^3	0.30·0.10·0.10
Kristallfarbe	rosa
Kristallform	säulenförmig
θ -Bereich/°	1.47-19.50
h, k, l	-16/16, -17/17, -42/42
Gemessene Reflexe	68423
Unabhängige Reflexe	6533
R_{int}	0.0883
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.3
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{min}/T_{max}	0.721/0.830
Daten/Restraints/Parameter	6533/73/727
S	1.103
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0984/0.0874
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.2262/0.2191
$\rho_{max}, \rho_{min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	2.561, -2.053

Tabelle 52: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$.

Aufgrund der großen Zelle wurde die Messung bei einem Detektorabstand von 110 mm durchgeführt. Die Struktur konnte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop verfeinert. An den Kohlenstoffatomen des Kronenethers wurden die U_{ij} Komponenten mit Restraints einem isotropen Verhalten angepasst (ISOR). Zwei Bereiche in der Elementarzelle zeigten eine hohe Restelektronendichte, die mehreren stark fehlgeordneten Ammoniakmolekülen zugeordnet wurde. Daher wurden die Anteile dieser fehlgeordneten Ammoniakmoleküle am Datensatz mit dem Programm PLATON (SQUEEZE) entfernt.

3.8.2.1.3 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur dieser Verbindung enthält kationische $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)]^+$ Komplexe und *cyclo*- $[(\text{Sn}(\text{Ph})_2)_2\text{SbSb}(\text{Ph})\text{Sb}]^{2-}$ Anionen, die beide isoliert vorliegen. Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage 8c der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*.

Die beiden unabhängigen Kaliumkationen werden von je einem Molekül 18-Krone-6 und einem Ammoniakmolekül koordiniert. Die K–O Abstände liegen für K(1) zwischen 2.77(1) Å und 2.84(1) Å und für K(2) zwischen 2.79(1) Å und 2.83(3) Å. Die Auslenkungen

sind mit 0.026(7) Å und 0.23(1) Å äußerst gering. Die Ammoniakmoleküle N(2) und N(1) koordinieren im Abstand von 2.89(2) Å und 2.83(2) Å an K(1) bzw. K(2).

Das Anion besteht aus einem fünfgliedrigem Ring, der aus zwei Zinn- und drei Antimonatomen gebildet wird. Es liegen jeweils alle Antimon- und Zinnatome nebeneinander, so dass eine Sn–Sn, zwei Sb–Sb und zwei Sn–Sb Bindungen auftreten. Am kürzesten sind die Sb–Sn Bindungen mit 2.716(2) Å (Sn(2)-Sb(3)) und 2.729(2) Å (Sn(1)-Sb(1)). Als nächstes folgen die Sb–Sb Bindungen mit 2.756(3) Å (Sb(1)-Sb(2)) und 2.769(3) Å (Sb(2)-Sb(3)). Die längste Bindung im Anion ist mit 2.785(2) Å die Bindung Sn(1)-Sn(2). Dieser Ring ist mit Diederwinkeln zwischen $-30.46(8)^\circ$ und $21.16(8)^\circ$ recht stark verdreht und kann am besten als in einer Envelope-Konformation vorliegend beschrieben werden. Die Bindungswinkel innerhalb des Rings zeigen eine breite Verteilung mit Werten von $90.46(6)^\circ$ und $91.94(6)^\circ$ an Sb(1) und Sb(3), $110.20(6)^\circ$ und $112.72(7)^\circ$ an Sn(1) und Sn(2), und $127.65(6)^\circ$ an Sb(2). Die beiden Zinnatome (Sn(1), Sn(2)) tragen jeweils zwei, das mittlere Antimonatom (Sb(2)) einen Phenylsubstituenten. Die beiden anderen, zweibindigen, Antimonatome (Sb(1), Sb(3)) sind jeweils formal einfach negativ geladen. Die Sn–C Bindungen sind durchschnittlich 2.16 Å lang und die Sb–C Bindung ist mit 2.20(2) Å etwas länger. Genaue Angaben zu Abständen, Winkeln und Diederwinkeln finden sich auch in der Bildunterschrift zu Abbildung 70.

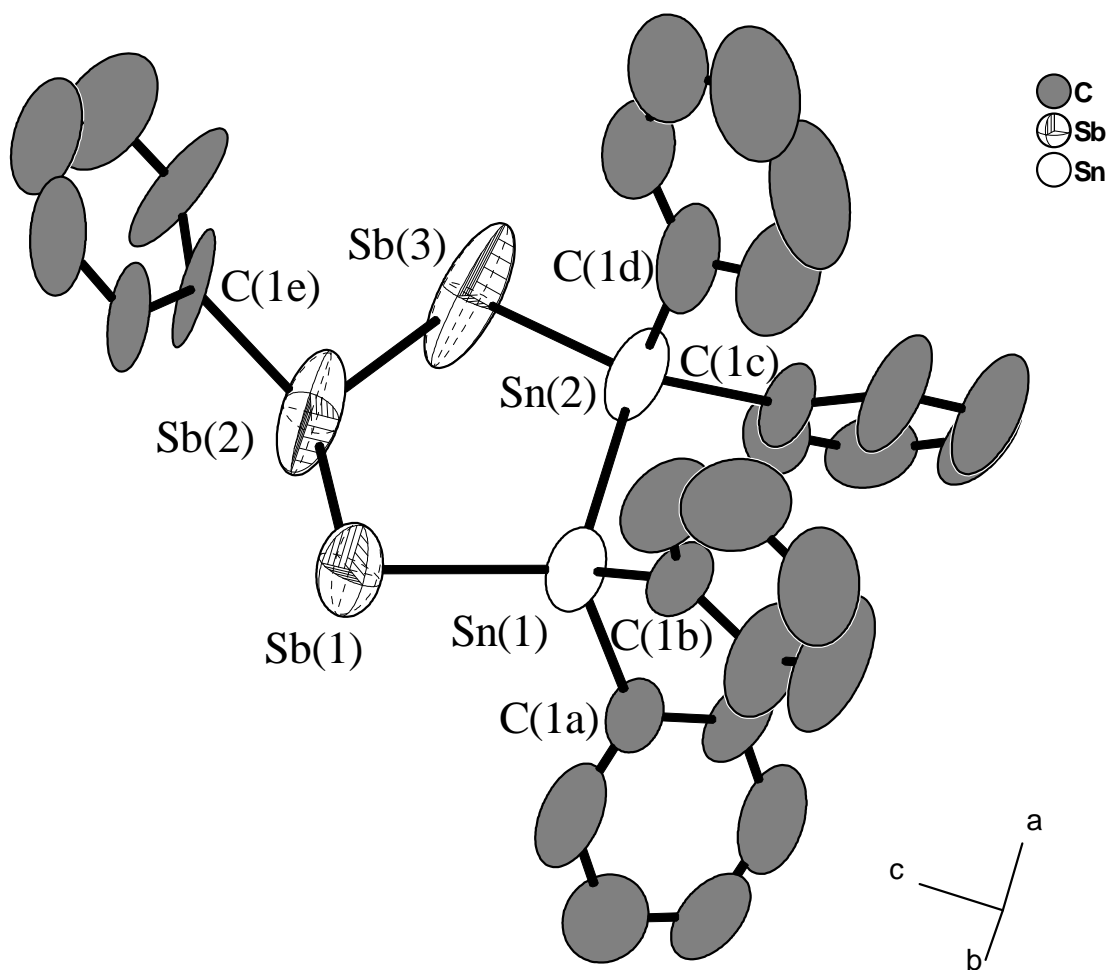


Abbildung 70: Darstellung des *cyclo*-[(Sn(Ph)₂)₂SbSb(Ph)Sb]²⁻ Anions in [K(18-Krone-6)]₂[Sb₃Sn₂Ph₅] · 2NH₃. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å), Winkel (in °) und Diederwinkel (in °): Sn(1)-Sb(1) 2.729(2), Sn(1)-Sn(2) 2.785(2), Sn(2)-Sb(3) 2.716(2), Sb(1)-Sb(2) 2.756(3), Sb(2)-Sb(3) 2.769(3), Sn(1)-C(1A) 2.14(2), Sn(1)-C(1B) 2.16(2), Sn(2)-C(1D) 2.14(2), Sn(2)-C(1C) 2.18(2), Sb(2)-C(1E) 2.20(2); Sb(1)-Sn(1)-Sn(2) 110.20(6), Sb(3)-Sn(2)-Sn(1) 112.72(7), Sn(1)-Sb(1)-Sb(2) 91.94(6), Sb(1)-Sb(2)-Sb(3) 127.65(6), Sn(2)-Sb(3)-Sb(2) 90.46(6), C(1A)-Sn(1)-C(1B) 99.8(6), C(1A)-Sn(1)-Sb(1) 114.0(5), C(1B)-Sn(1)-Sb(1) 114.6(4), C(1A)-Sn(1)-Sn(2) 110.5(5), C(1B)-Sn(1)-Sn(2) 107.2(4), C(1D)-Sn(2)-C(1C) 105.3(7), C(1D)-Sn(2)-Sb(3) 113.7(5), C(1C)-Sn(2)-Sb(3) 109.5(4), C(1D)-Sn(2)-Sn(1) 105.2(5), C(1C)-Sn(2)-Sn(1) 110.1(4), C(1E)-Sb(2)-Sb(1) 106.7(7), C(1E)-Sb(2)-Sb(3) 107.3(7); Sb(1)-Sn(1)-Sn(2)-Sb(3) -30.46(8), Sn(1)-Sb(1)-Sb(2)-Sb(3) -6.9(1), Sn(1)-Sn(2)-Sb(3)-Sb(2) 21.16(8), Sn(2)-Sn(1)-Sb(1)-Sb(2) 19.61(7), Sb(1)-Sb(2)-Sb(3)-Sn(2) -8.9(1)

3.8.2.2 Diskussion und Zusammenfassung

Das *cyclo*-[(Sn(Ph)₂)₂SbSb(Ph)Sb]²⁻ Anion bildet einen fünfgliedrigen Ring mit Envelope-Konformation, in dem zwei zweibindige Antimonatome formal negativ geladen sind. Die Sb–C Abstände sind mit 2.20 Å erwartungsgemäß etwas länger als die Sb–C Abstände (2.16 Å). Die Sb–Sb Abstände mit rund 2.76 Å sind deutlich kürzer als in neutralen phenylsubstituierten Antimonverbindungen mit durchschnittlichen Sb–Sb Abständen von 2.84 Å in Sb₂Ph₄ [189] oder in *cyclo*-Sb₆Ph₆ [187]. Sie sind auch kürzer als in den hochgeladenen *cyclo*-Sb₅⁵⁻ (2.81 Å–2.91 Å) [106] und Sb₂⁴⁻ (2.92 Å) [118,178] Anionen, aber denen im *catena*-[Sb₃Ph₄]⁻ (2.76 Å) [125] Anion oder im Sb₇³⁻-Anion und im Sb₁₁³⁻-Anion (2.75 Å und 2.77 Å, in beiden Fällen gemessen von den zweiwertigen zu den dreiwertigen Atomen dieser beiden Anionen) [118,121,140,179] recht ähnlich. Die Bindungen zwischen Antimon und Zinn zeigen, verglichen mit Bindungen in neutralen Molekülen, dieselbe Verkürzungstendenz wie die Antimon-Antimon Bindungen. So beträgt die Bindungslänge hier 2.72 Å gegenüber 2.79 Å in Sb₂(Sn(CH₃)₃)₄. Die Bindungsverkürzungen sind wieder über den Zusammenhang zwischen Anzahl der Bindungen und Bindungslänge erklärbar. Auf der anderen Seite führt Ladungsabstoßung zu einer Bindungsverlängerung in den Anionen *cyclo*-Sb₅⁵⁻ oder Sb₂⁴⁻, wo eine hohes Ladung-pro-Anion Verhältnis vorliegt. Dieser Zusammenhang wird treffend von der Reihe Sb₂⁴⁻ (2.92 Å) [118], [Sb₂Ph]³⁻ (2.82 Å) [58], *catena*-[Sb₃Ph₄]⁻ (2.76 Å) [125] und *cyclo*-[(Sn(Ph)₂)₂SbSb(Ph)Sb]²⁻ (2.76 Å) illustriert.

3.9 Selenide

3.9.1 Einführung

Auch wegen ihrer leichten Zugänglichkeit durch Schmelzreaktionen aus den Elementen sind neben den Monoseleniden A_2Se auch viele Polyselenide A_2Se_n mit kettenförmigen Anionen bekannt. Die ersten systematischen Untersuchungen dieser Systeme wurden von Klemm in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt [190]. Heute sind unter anderem die Kristallstrukturen von Verbindungen wie Rb_2Se_2 [191], Rb_2Se_3 [192], Rb_2Se_5 [97] als auch die von Verbindungen wie $[Na(15\text{-Krone-5})]_2Se_5$ [193] und $[Na(12\text{-Krone-4})_2]_2Se_8 \cdot (Se_6, Se_7)$ [194] bekannt, in denen die Verwendung von Liganden größere Polyanionen ermöglicht. Daneben sind aber auch nicht-kettenförmige Polyselenidanionen bekannt, die entstehen, wenn die Valenz einiger Selenatome von zwei auf vier erhöht wird. Das *spiro*- Se_{11}^{2-} Anion in $(NPr_4)_2Se_{11}$ [195] oder das Se_{16}^{4-} Anion in Cs_4Se_{16} [196] sind Beispiele für Anionen aus dieser Gruppe. Die Verbindung $(NPr_4)_2Se_{11}$ zeigt außerdem, dass Polyselenidanionen auch in Verbindungen mit metallfreien, organischen Gegenionen vorliegen können. Andere Beispiele hierfür sind die Verbindungen $[(PPh_3)_2N]_2Se_4 \cdot 4CH_3CN$ [197] und $(PPh_4)_2Se_5$ [198]. Ebenso sind Phasen mit unterschiedlichen Alkalimetallkationen untersucht worden. Dabei scheinen aber nur Informationen über gemischt kationische Monoselenide (der Alkalimetalle) vorzuliegen, während über die entsprechenden Polyselenide nichts bekannt ist. Solche Monoselenide sind z.B. $RbLiSe$ [199], $KLiSe$ [200], $KNaSe$ [200] und $CsNaSe$ [201].

3.9.2 Gemischtkationische Di- und Triselenide

3.9.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[Li(NH_3)_4]RbSe_2 \cdot 2NH_3$

3.9.2.1.1 Darstellung

Eine Lösung von 0.810 g (1.432 mmol) Rb_2Se_5 in etwa 30 ml Ammoniak wurde in einem Schlenkrohr mit 0.030 g (4.296 mmol) Li reduziert und das ganze bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Woche gelagert. In dieser Zeit waren an der Glaswand rote säulenförmige Kristalle gewachsen.

An einem geeignet erscheinenden Exemplar wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.9.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 53 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{H}_{18}\text{LiN}_6\text{RbSe}_2$
Formelmasse/ g mol^{-1}	352.53
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
$a/\text{\AA}$	6.0698(4)
$b/\text{\AA}$	12.0344(8)
$c/\text{\AA}$	17.205(1)
$V/\text{\AA}^3$	1256.8(1)
<i>Z</i>	4
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-193.2
φ -Inkrement/ $^\circ$	1.2
Belichtungszeit/min	3
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.863
μ/mm^{-1}	9.692
<i>F</i> (000)	672
Kristallgröße/ mm^3	0.40·0.10·0.10
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	säulenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.07-25.91
<i>h, k, l</i>	–7/7, –14/14, –21/21
Gemessene Reflexe	7769
Unabhängige Reflexe	1281
<i>R</i> _{int}	0.0441
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.7
Absorptionskorrektur	empirisch
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.152/0.379
Daten/Restraints/Parameter	1281/0/90
<i>S</i>	0.838
<i>R</i> ₁ (alle Daten)/(<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0235/0.0150
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)/(<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0297/0.0287
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.274, –0.342

Tabelle 53: Kristallographische Daten von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und isotrop verfeinert.

3.9.2.1.3 Strukturbeschreibung

In der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ finden sich das hantelförmige Se_2^{2-} -Anion, in welchem der Se–Se Abstand 2.4067(4) Å beträgt. Es wird von einem symmetrieunabhängigen Selenatom gebildet, welches auf der allgemeinen Lage 8*d* der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* liegt. Durch eine Spiegelebene wird daraus das gesamte Anion generiert. Auf dieser Spiegelebene (spezielle Lage 4*c*) liegen sowohl ein Rubidium- und

ein Lithiumatom als auch die zwei Ammoniakmoleküle N(2) und N(3). Alle anderen Ammoniakmoleküle liegen auf der allgemeinen Lage.

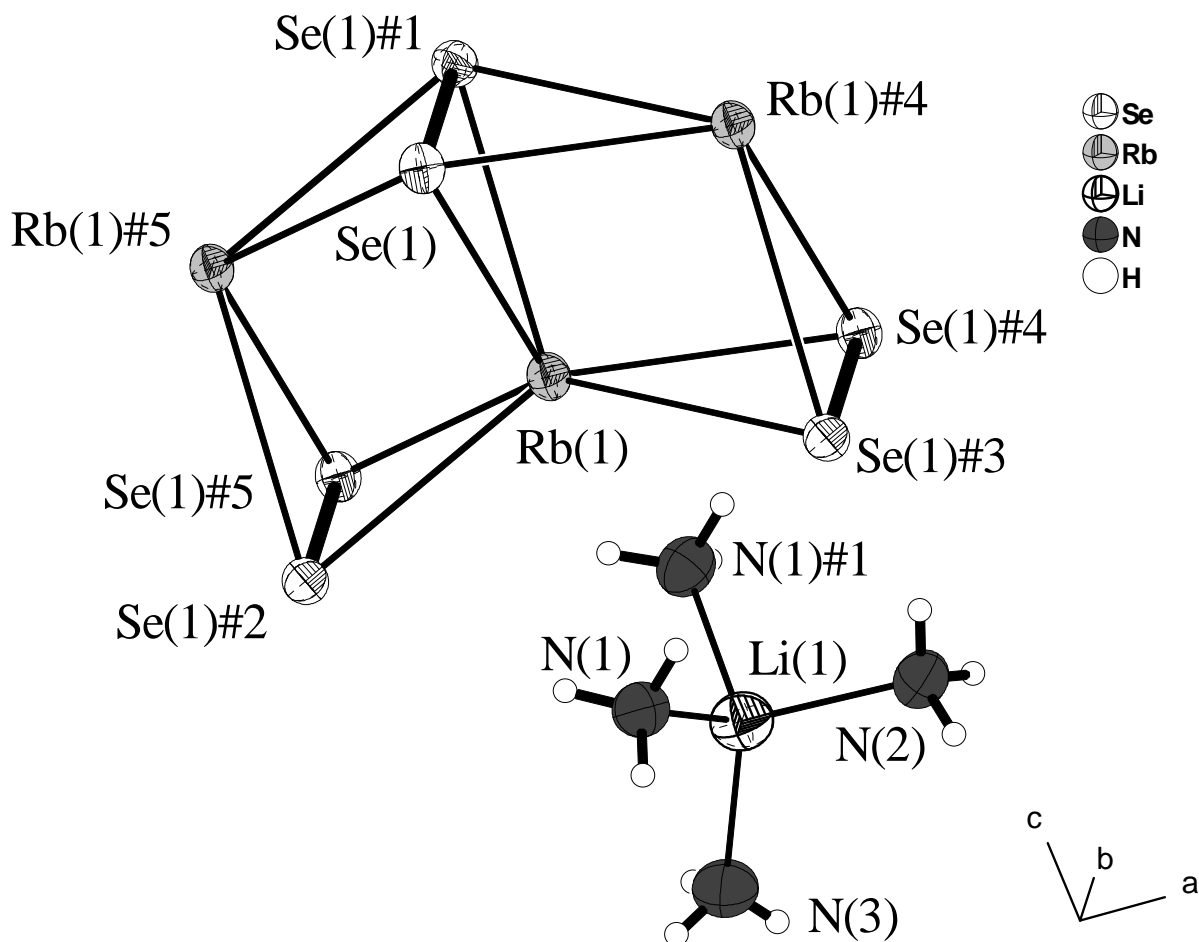


Abbildung 71: Darstellung der Kationen- und Anionenkoordination in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å): Se(1)-Se(1)#1 2.4067(4), Se(1)-Rb(1)#2 3.4180(4), Se(1)-Rb(1)#3 3.4238(4), Se(1)-Rb(1) 3.5180(4), Li(1)-N(2) 2.055(7), Li(1)-N(3) 2.059(6), Li(1)-N(1) 2.087(4)

Symmetrieoperationen: #1 $x, -y+3/2, z$; #2 $x-1/2, y, -z+3/2$; #3 $x+1/2, y, -z+3/2$; #4 $x+1/2, -y+3/2, -z+3/2$; #5 $x-1/2, -y+3/2, -z+3/2$

Das Lithiumkation bildet mit vier Ammoniakmolekülen im Abstand von 2.059(8) Å bis 2.08(1) Å einen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ Komplex. Die Rubidiumkationen verbinden die Anionen zu einem $1_\infty[\text{RbSe}_2]^-$ -Doppelstrang. Dabei koordiniert jedes Rubidiumkation η^2 -artig an drei Se_2^{2-} -Anionen, d.h. an insgesamt sechs Selenatomen. Entsprechend wird umgekehrt jedes Selenatom von drei Rubidiumkationen koordiniert. Die drei unabhängigen Rb-Se Abstände betragen dabei 3.4180(4) Å, 3.4238(4) Å und 3.5180(4) Å ausgehend von Rb(1)#2, Rb(1)#3 und Rb(1) (siehe auch Abbildung 71). Die dadurch gebildeten Doppelstränge verlaufen parallel zur kristallographischen a -Achse (siehe Abbildung 73).

Die Tetraamminlithium-Komplexe werden durch das freie Ammoniakmolekül (N(4)) über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Auch hier bilden sich $^1_\infty$ Ketten, die parallel zur kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Neben diesen N–H \cdots N finden sich auch noch N–H \cdots Se Wasserstoffbrücken. Sie werden mit Hilfe des Programms PLATON (CALC HBOND) nach den Kriterien $d(D\cdots A) < r(D) + r(A) + 0.50 \text{ \AA}$, $d(H\cdots A) < r(H) + r(A) - 0.12 \text{ \AA}$ und $\angle D-H\cdots A > 100.0^\circ$ gefunden und sind in Tabelle 54 aufgeführt und in Abbildung 72 dargestellt. Durch diese Wasserstoffbrücken werden die einzelnen Stränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden.

$d(D-H)/\text{\AA}$	$d(H\cdots A)/\text{\AA}$	$d(D\cdots A)/\text{\AA}$	$\angle (DHA)^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW- Radien/%
0.88(3)	2.46(3)	3.330(3)	171(2)	N(2)#12-H(2A)#12 \cdots N(4)#10	11
0.79(5)	2.63(5)	3.416(4)	170(4)	N(3)#5-H(3A)#5 \cdots N(4)#10	3
0.92(3)	2.83(3)	3.736(2)	169(2)	N(1)#9-H(1A)#9 \cdots Se(1)	9
0.87(4)	2.95(4)	3.805(3)	168(3)	N(1)#2-H(1C)#2 \cdots Se(1)	5
0.95(4)	2.90(4)	3.830(3)	167(2)	N(4)#3-H(4C)#3 \cdots Se(1)	6

Tabelle 54: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å, für Se 1.90 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrioperationen: #2 $x-1/2, y, -z+3/2$; #3 $x+1/2, y, -z+3/2$; #5 $x-1/2, -y+3/2, -z+3/2$; #9 $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; #10 $-x-1/2, -y+1, z+1/2$; #12 $x-3/2, -y+3/2, -z+3/2$

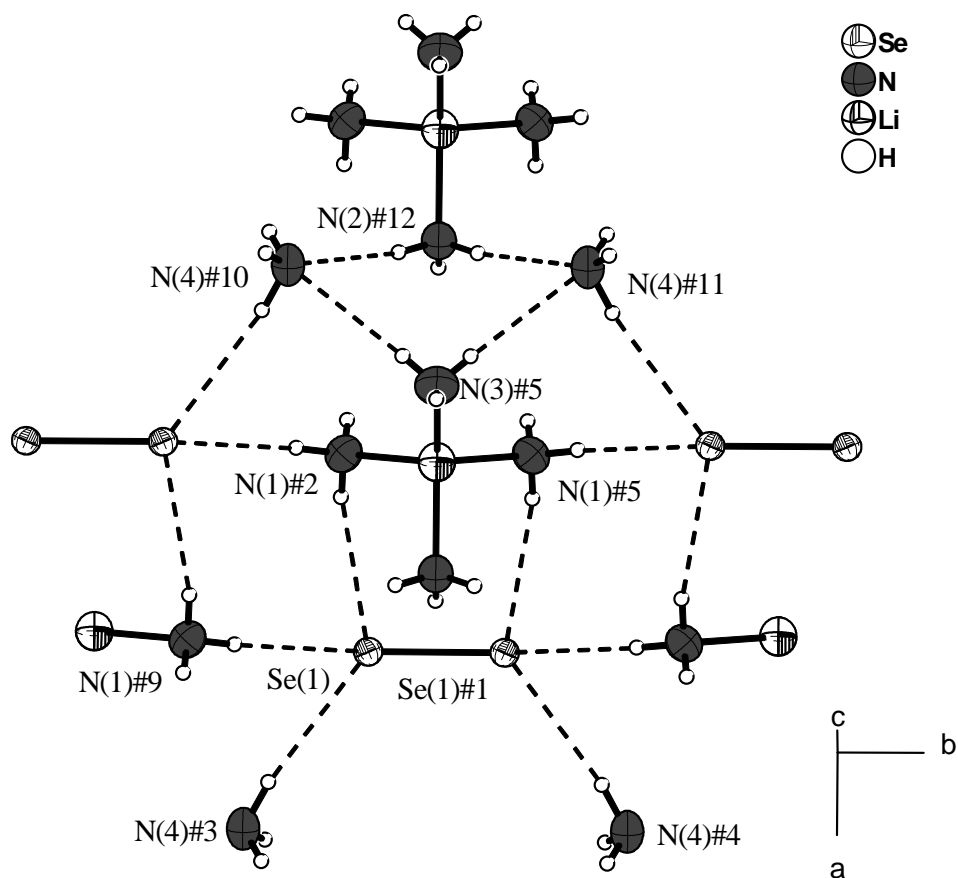


Abbildung 72: Darstellung der N-H...N und N-H...Se Brücken in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrieoperationen: #1 $x, -y+3/2, z$; #2 $x-1/2, y, -z+3/2$; #3 $x+1/2, y, -z+3/2$; #4 $x+1/2, -y+3/2, -z+3/2$; #5 $x-1/2, -y+3/2, -z+3/2$; #9 $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; #10 $-x-1/2, -y+1, z+1/2$; #11 $-x-1/2, y+1/2, z+1/2$; #12 $x-3/2, -y+3/2, -z+3/2$

Abbildung 73 zeigt die Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ mit Polyederdarstellung der $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe.

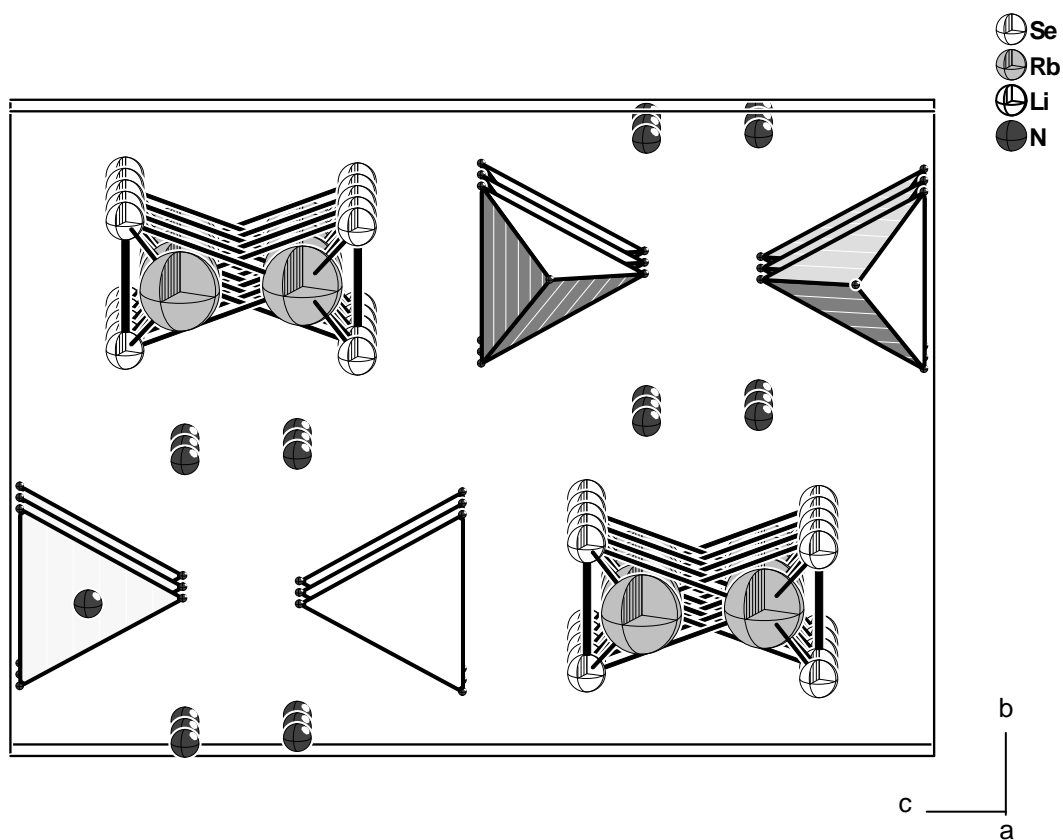


Abbildung 73: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Die $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe sind in Polyederdarstellung gezeigt.

3.9.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$

3.9.2.2.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.354 g (0.626 mmol) Rb_2Se_5 mit 0.007 g (1.009 mmol) elementarem Lithium, gelöst in etwa 20 ml Ammoniak, reduziert. Nach wenigen Tagen hatten sich rote säulenförmige Kristalle gebildet.

An einem geeignet erscheinenden Exemplar wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.9.2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 55 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$.

Summenformel	$\text{H}_{12}\text{LiN}_4\text{RbSe}_3$
Formelmasse/ g mol^{-1}	397.43
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	19.924(2)
$b/\text{\AA}$	5.9664(4)
$c/\text{\AA}$	20.476(2)
$\beta/^\circ$	112.92(1)
$V/\text{\AA}^3$	2241.9(4)
Z	8
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-211.2
φ -Inkrement/ $^\circ$	1.1
Belichtungszeit/min	2
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.355
μ/mm^{-1}	14.102
$F(000)$	1456
Kristallgröße/ mm^3	0.40-0.10-0.10
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	säulenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.22-25.86
h, k, l	-24/24, -7/7, -25/25
Gemessene Reflexe	8705
Unabhängige Reflexe	2109
R_{int}	0.0639
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	96.9
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.089/0.244
Daten/Restraints/Parameter	2109/0/76
S	0.887
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0386/0.0264
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0665/0.0633
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.581, -0.577

Tabelle 55: Kristallographische Daten von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$.

Die Struktur konnte in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mittels eines Reitermodells (HFIX) lokalisiert und isotrop auf den Stickstoffatomen reitend verfeinert.

3.9.2.2.3 Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$ liegen alle Atome auf der allgemeinen Lage $8f$ der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Se_3^{2-} -Anionen werden ausschließlich durch Rubidiumkationen koordiniert, während die Lithiumkationen nur von Ammoniakmolekülen koordiniert werden, so dass isolierte Tetraamminlithium-Komplexe entstehen.

Das Se_3^{2-} -Anion ist gewinkelt mit zwei sehr ähnlichen Se–Se Bindungslängen (2.3630(7) Å, 2.3611(6) Å) und einem Bindungswinkel von 104.04(2) °.

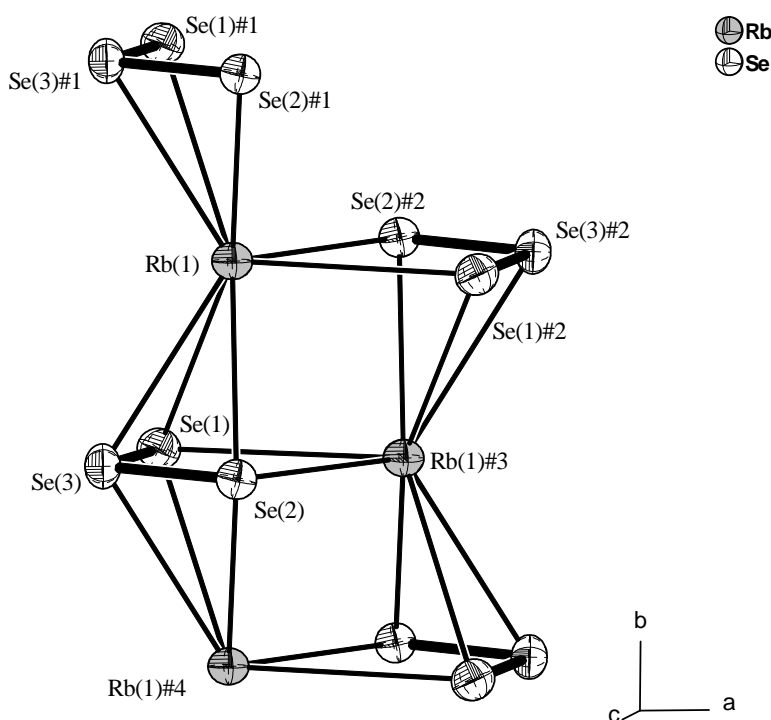


Abbildung 74: Darstellung der $[\text{RbSe}_3]^-$ Ketten in der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Se(1)–Se(3) 2.3630(7), Se(2)–Se(3) 2.3611(6), Rb(1)–Se(2) 3.4763(6), Rb(1)–Se(3) 3.5410(6), Rb(1)–Se(1) 3.6319(7), Rb(1)–Se(2)#1 3.5036(7), Rb(1)–Se(3)#1 3.5544(6), Rb(1)–Se(1)#1 3.5808(7), Rb(1)–Se(2)#2 3.5369(6), Rb(1)–Se(1)#2 3.7003(7); Se(2)–Se(3)–Se(1) 104.04(2)

Symmetrioperationen: #1 $x, y+1, z$; #2 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #3 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; #4 $x, y-1, z$

Jedes Se_3^{2-} -Anion wird von drei Rubidiumkationen η^3 - oder η^2 -artig koordiniert. Jedes Rubidiumkation wird demnach von acht Selenatomen dreier Anionen koordiniert. Dabei liegen die η^3 -artig koordinierten Anionen ober- und unterhalb des Kations, und das η^2 -artig koordinierte Anion auf halbem Weg zwischen den beiden anderen neben dem Kation. Die Rb–Se Abstände liegen dabei im Bereich von 3.4763(6) Å bis 3.7003(7) Å. Genaue Angaben zu den Abständen finden sich in der Bildunterschrift von Abbildung 74. Durch diese Koordination ergeben sich $^1_\infty[\text{RbSe}_3]^-$ -Ketten, die parallel zur kristallographischen *b*-Achse verlaufen.

$d(\text{D} \cdots \text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H} \cdots \text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D} \cdots \text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW- Radien/%
0.91	2.8	3.673(4)	162	N(1)#5-H(1A)#5 \cdots Se(2)	10
0.91	2.8	3.658(4)	168	N(1)#6-H(1B)#6 \cdots Se(2)	10
0.91	2.8	3.645(4)	158	N(1)-H(1C) \cdots Se(2)	10
0.91	2.9	3.547(4)	131	N(2)-H(2A) \cdots Se(2)	6
0.91	2.8	3.737(4)	174	N(2)#3-H(2C)#3 \cdots Se(1)	10
0.91	2.9	3.777(4)	163	N(3)#10-H(3C)#10 \cdots Se(1)	6
0.91	2.9	3.807(4)	163	N(4)#9-H(4B)#9 \cdots Se(1)	6

Tabelle 56: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å, für Se 1.90 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrieoperationen: #3 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; #5 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; #6 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #9 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; #10 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

Diese Ketten werden von den tetraedrischen $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexen voneinander separiert (siehe Abbildung 76). Allerdings bilden die beiden endständigen Selenatome eines jeden Anions $\text{Se} \cdots \text{H}$ Wasserstoffbrückenbindungen zu sechs Tetraamminlithium-Komplexen aus. Sie wurden mit Hilfe des Programms PLATON (CALC HBOND) nach den Kriterien $d(\text{D} \cdots \text{A}) < r(\text{D}) + r(\text{A}) + 0.50 \text{ \AA}$, $d(\text{H} \cdots \text{A}) < r(\text{H}) + r(\text{A}) - 0.12 \text{ \AA}$ und $\angle \text{D-H} \cdots \text{A} > 100.0^\circ$ gefunden und sind in Tabelle 56 aufgeführt und in Abbildung 75 dargestellt.

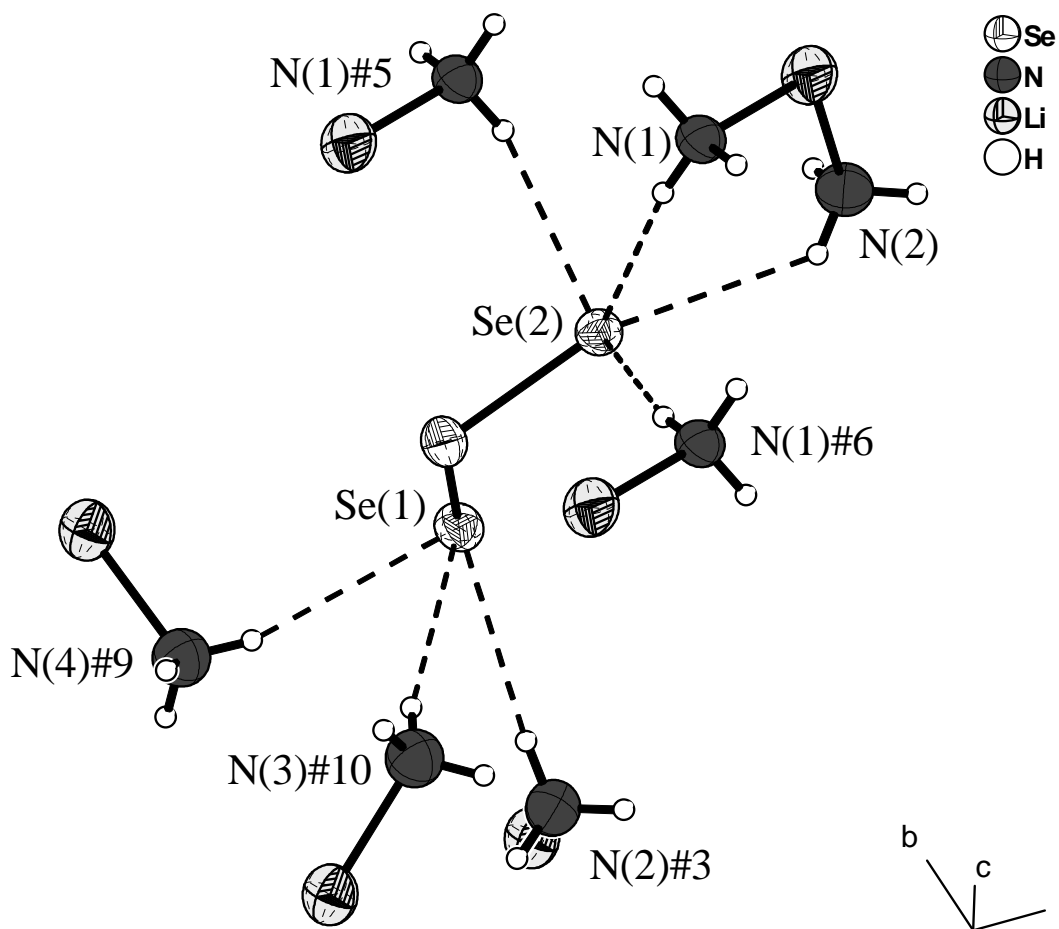


Abbildung 75: Darstellung der N–H···Se Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrioperationen: #3 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; #5 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; #6 $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; #9 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; #10 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

Abbildung 76 zeigt einen Strukturausschnitt von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$ wobei die ${}^1_\infty[\text{RbSe}_3]^-$ -Ketten entlang der Blickrichtung verlaufen.

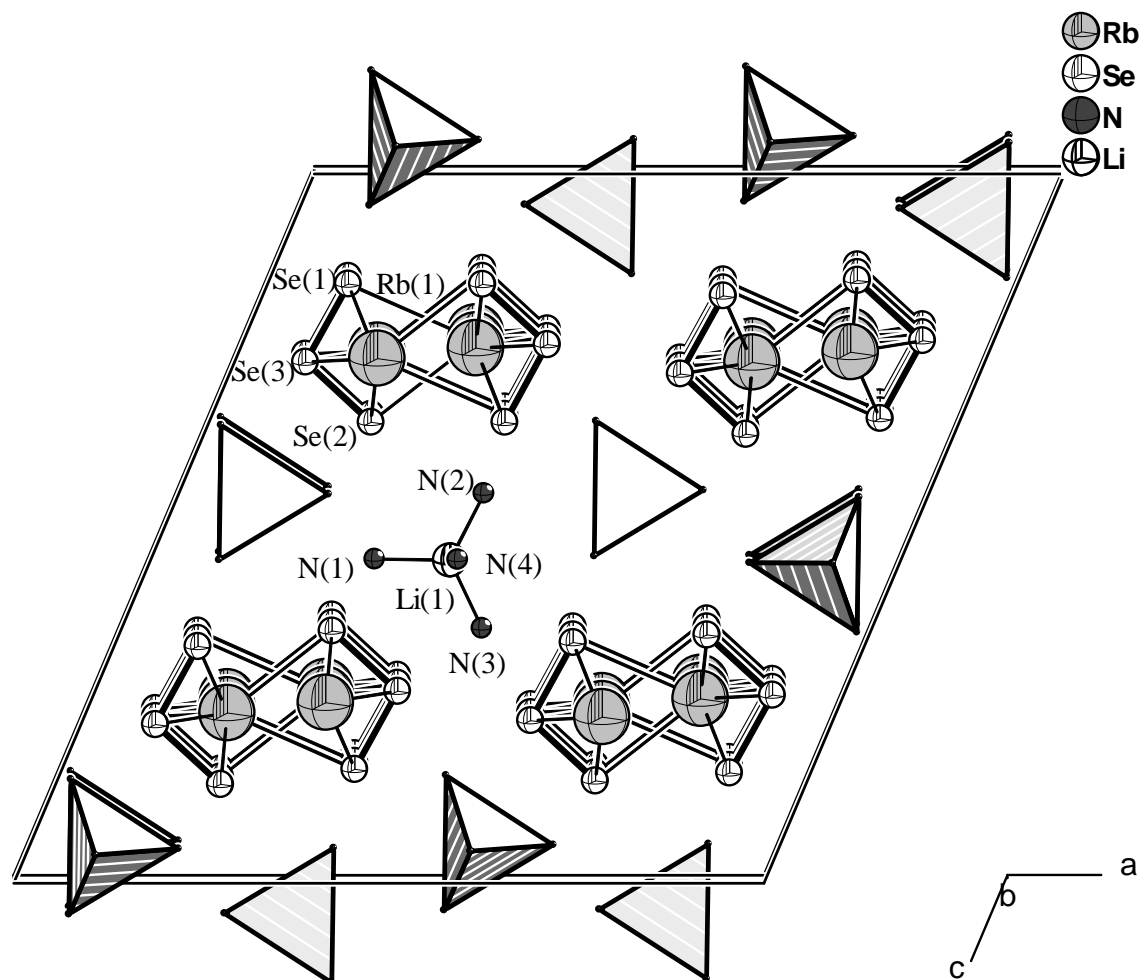


Abbildung 76: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Die $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe sind bis auf einen in Polyederdarstellung gezeigt.

Ausgewählte Abstände (in Å): N(1)-Li(1) 2.059(8), N(2)-Li(1) 2.101(9), N(3)-Li(1) 2.08(1), N(4)-Li(1) 2.08(1)

3.9.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

3.9.2.3.1 Darstellung

In einem Schlenkrohr wurden 0.446 g (0.788 mmol) Rb_2Se_5 mit 0.028 g (1.218 mmol) elementarem Natrium, gelöst in etwa 20 ml Ammoniak, reduziert. Nach wenigen Tagen hatten sich rote säulenförmige Kristalle gebildet.

An einem geeignet erscheinenden Exemplar wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

3.9.2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Tabelle 57 enthält Angaben zu Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Strukturverfeinerung von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{H}_{24}\text{N}_8\text{NaRbSe}_3$
Formelmasse/ g mol^{-1}	481.61
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$
$a/\text{\AA}$	7.4453(4)
$b/\text{\AA}$	9.8923(7)
$c/\text{\AA}$	23.064(1)
$V/\text{\AA}^3$	1698.7(2)
Z	4
Detektorabstand/mm	70
φ -Bereich/ $^\circ$	0-359.8
φ -Inkrement/ $^\circ$	0.7
Belichtungszeit/min	7
$\rho_c/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.883
μ/mm^{-1}	9.353
$F(000)$	920
Kristallgröße/ mm^3	0.40-0.10-0.10
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	säulenförmig
θ -Bereich/ $^\circ$	2.87-25.86
h, k, l	-9/9, -12/12, -28/28
Gemessene Reflexe	22649
Unabhängige Reflexe	1738
R_{int}	0.0617
Vollständigkeit gegenüber $\theta/\%$	99.5
Absorptionskorrektur	empirisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.180/0.392
Daten/Restraints/Parameter	1738/0/122
S	0.992
R_1 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0248/0.0200
wR_2 (alle Daten)/($I > 2\sigma(I)$)	0.0471/0.0461
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.493, -0.379

Tabelle 57: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Die Struktur konnte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* gelöst werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON (DELrefABS) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenzfourieranalysen lokalisiert und isotrop verfeinert.

3.9.2.3.3 Strukturbeschreibung

In der Struktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ liegen Triselenidanionen, Pentaamminnatrium-Komplexe, Rubidiumkationen und Kristallammoniakmoleküle vor. Das Se_3^{2-} -Anion wird dabei von zwei kristallographisch unabhängigen Selenatomen gebildet, wobei Se(1) auf einer Spiegelebene (spezielle Lage 4c) der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* liegt, durch die das Anion komplettiert wird. Auf dieser Spiegelebene liegen außerdem noch das Rubidiumkation (Rb(1)) und das Natriumkation (Na(1)) sowie die Ammoniakmoleküle N(1), N(2) und N(3) des Pentaamminnatrium-Komplexes (jeweils das Stickstoffatom und ein Wasserstoffatom). Die anderen Atome liegen auf der allgemeinen Lage 8d.

Im Anion beträgt die Bindungslänge 2.3633(3) Å und der Bindungswinkel 107.63(2)°. In seiner ersten Koordinationssphäre wird das Se_3^{2-} -Anion von zwei Rubidiumkationen koordiniert, wobei eines eine η^2 -artige und das andere eine η^3 -artige Koordination am Anion zeigt. Die drei unabhängigen Abstände betragen dabei 3.6060(4) Å, 3.6178(4) Å und 3.6339(5) Å. Der kürzeste Abstand des Anions zum Natriumkation (Se(1)–Na(1)) beträgt 3.771(1) Å. Neben den beiden Anionen werden die Rubidiumkationen auch noch von vier N(6) Ammoniakmolekülen koordiniert, wobei diesen die Funktion als verbrückende Liganden zwischen zwei Rubidiumkationen zukommt. Die beiden unabhängigen Rb–N Abstände betragen dabei 3.149(2) Å und 3.164(3) Å, was zu einem Rb–Rb Abstand von lediglich 3.7228(2) Å führt. Insgesamt ergeben sich damit ${}^1_\infty[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{Se}_3]^-$ -Ketten, die parallel der kristallographischen *b*-Achse verlaufen. Genaue Angaben zu Abständen und Winkeln finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 77.

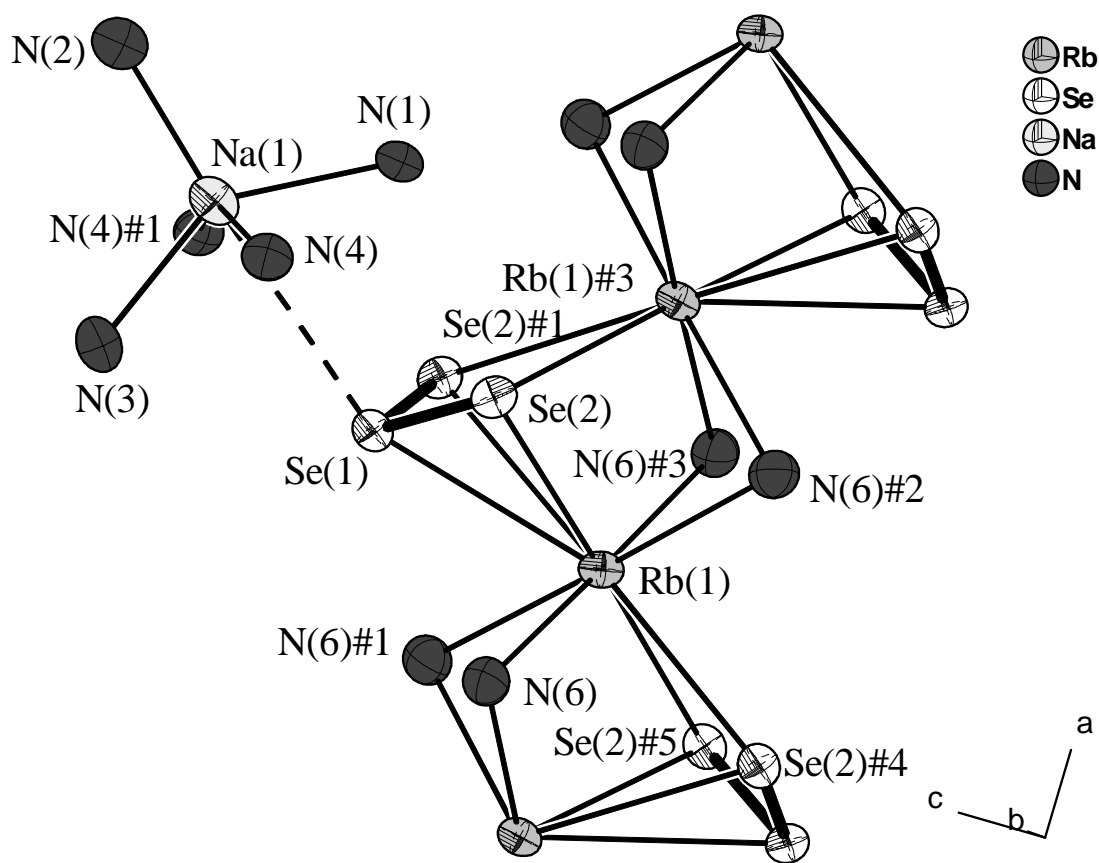


Abbildung 77: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkel (in °): Se(1)-Se(2) 2.3633(3), Se(1)-Rb(1) 3.6339(5), Se(2)-Rb(1) 3.6060(4), Se(2)-Rb(1)#2 3.6178(4), Rb(1)-N(6) 3.149(2), Rb(1)-N(6)#2 3.164(3), Na(1)-N(3) 2.454(4), Na(1)-N(2) 2.471(4), Na(1)-N(4) 2.500(2), Na(1)-N(1) 2.559(4), Se(1)-Na(1) 3.771(2); Se(2)-Se(1)-Se(2)#1 107.63(2), N(3)-Na(1)-N(2) 109.5(1), N(3)-Na(1)-N(4) 83.32(7), N(2)-Na(1)-N(4) 104.74(7), N(4)-Na(1)-N(4)#1 150.3(1), N(3)-Na(1)-N(1) 140.5(1), N(2)-Na(1)-N(1) 110.0(1), N(4)-Na(1)-N(1) 86.81(7)

Symmetrioperationen: #1 $x, -y+1/2, z$; #2 $x+1/2, y, -z+1/2$; #3 $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; #4 $x-1/2, y, -z+1/2$; #5 $x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$

Das Natriumkation bildet mit vier unabhängigen Ammoniakmolekülen einen homoleptischen Pentaammin-Komplex von in etwa quadratisch-pyramidalen Gestalt, in dem die Na–N Abstände zwischen 2.454(4) Å und 2.559(4) Å beragen.

Die Anionen bilden über das Selenatom Se(2) $\text{Se} \cdots \text{H}$ Wasserstoffbrücken zum verbrückenden Ammoniakmolekül der ${}^1_\infty[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{Se}_3]^-$ -Kette und zu fünf Ammoniakmolekülen dreier Pentaamminnatrium-Komplexe. $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ Wasserstoffbrücken zwischen diesen Amminkomplexen verbinden diese zu einer Kette parallel zur kristallographischen b -Achse.

$d(\text{D}\cdots\text{H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$	D–H \cdots A	H \cdots A Abstandsverkürzung gegenüber den vdW- Radien/%
0.90(4)	2.52(4)	3.341(3)	151(3)	N(4)–H(4A) \cdots N(1)#10	8
0.83(4)	2.94(4)	3.694(3)	153(3)	N(1)–H(1B) \cdots Se(2)	5
0.84(3)	2.87(3)	3.713(2)	177(3)	N(3)#9–H(3B)#9 \cdots Se(2)	9
0.83(4)	2.95(4)	3.754(3)	163(3)	N(4)–H(4C) \cdots Se(2)	5
0.92(5)	2.97(5)	3.789(3)	149(3)	N(6)–H(6C) \cdots Se(2)	4

Tabelle 58: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å, für Se 1.90 Å und für N 1.55 Å verwendet.

Symmetrioperationen: #9 $-x+1, y-1/2, -z+1$; #10 $-x+2, -y, -z+1$

Die Wasserstoffbrücken wurden mit Hilfe des Programms PLATON (CALC HBOND) nach den Kriterien $d(\text{D}\cdots\text{A}) < r(\text{D}) + r(\text{A}) + 0.50 \text{ \AA}$, $d(\text{H}\cdots\text{A}) < r(\text{H}) + r(\text{A}) - 0.12 \text{ \AA}$ und $\angle \text{D}\cdots\text{H}\cdots\text{A} > 100.0^\circ$ gefunden und sind in Tabelle 58 aufgeführt und in Abbildung 78 dargestellt.

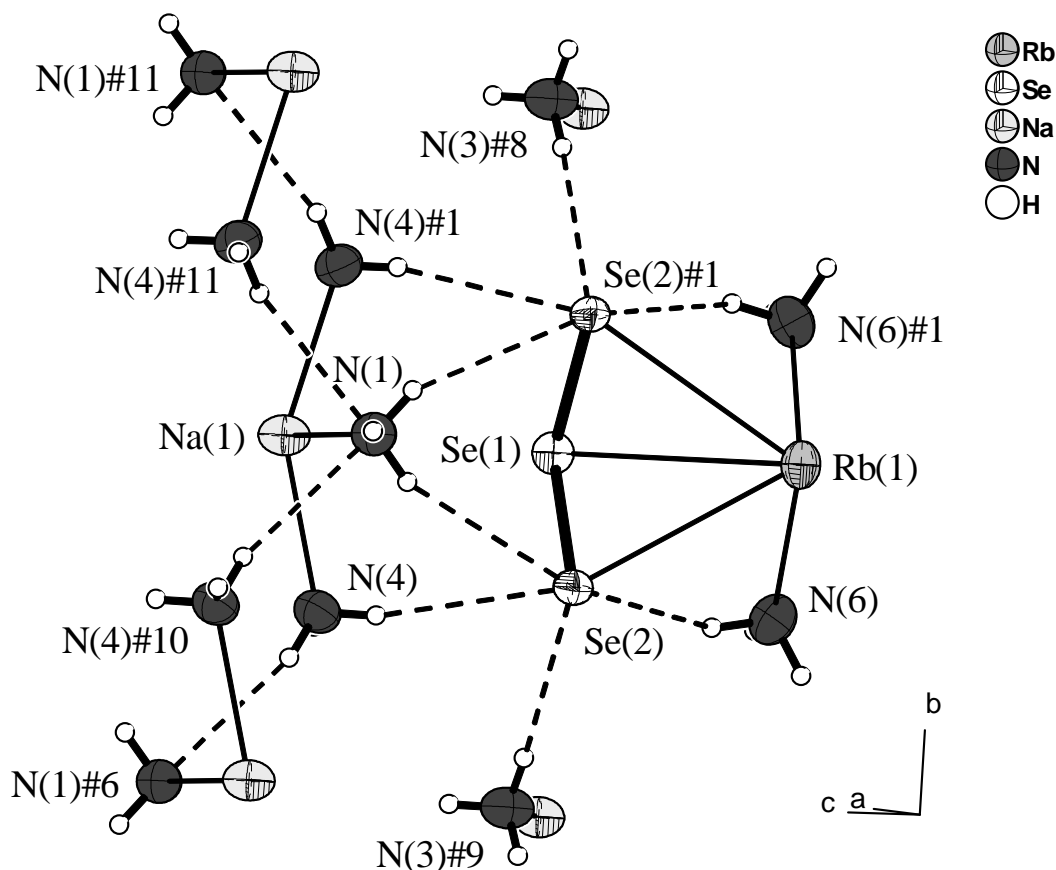


Abbildung 78: Darstellung der N–H \cdots N und N–H \cdots Se Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrioperationen: #1 $x, -y+1/2, z$; #6 $-x+2, y-1/2, -z+1$; #9 $-x+1, y-1/2, -z+1$; #10 $-x+2, -y, -z+1$; #11 $-x+2, y+1/2, -z+1$

Abbildung 79 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, wobei die ${}^\infty[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{Se}_3]^-$ -Ketten in Blickrichtung verlaufen.

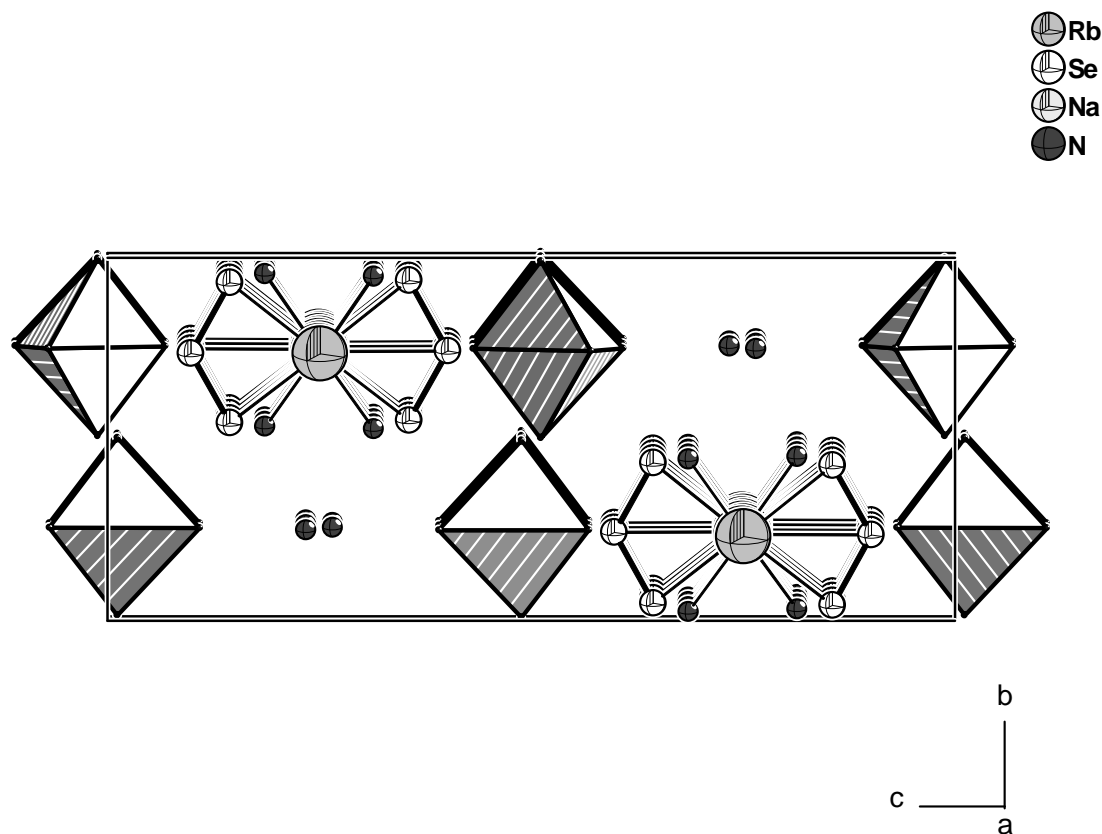


Abbildung 79: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Die $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe sind als Polyeder gezeichnet.

3.9.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die drei Verbindungen enthalten die bekannten Se_2^{2-} - oder Se_3^{2-} -Anionen und bilden über Rb-Se Kontakte eindimensional unendlich Ketten (${}^1_\infty[\text{RbSe}_2]^-$ oder ${}^1_\infty[\text{RbSe}_3]^-$) aus, die von homoleptischen Amminkomplexen ($[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ oder $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+$) separiert werden.

Die Bindungslänge im Se_2^{2-} Anion ist mit rund 2.41 Å gegenüber der durchschnittlichen Bindungslänge in den Se_3^{2-} Anionen von 2.36 Å deutlich verlängert. Dies kann auf die verstärkte Ladungsabstoßung im Se_2^{2-} zurückgeführt werden. In anderen Di- und Triseleniden finden sich vergleichbare Se-Se Abstände von 2.40 Å bis 2.43 Å [191] und 2.36 Å bis 2.38 Å [192,202]. Auch hier zeigt sich die Bindungsaufweitung in den Se_2^{2-} -Anionen gegenüber den Se_3^{2-} -Anionen.

Homoleptische Amminkomplexe des Natriums und Lithiums neben ${}^1_\infty[\text{RbSe}_2]^-$ oder ${}^1_\infty[\text{RbSe}_3]^-$ -Ketten zeigen einmal mehr die unterschiedlichen koordinativen Vorlieben des Kationen gemäß des HSAB-Prinzips [111] auf.

3.10 Nebenprodukte

3.10.1 PnPh_2^- Anionen

3.10.1.1 Darstellung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2$

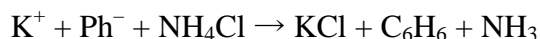
$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2$ entsteht prinzipiell immer dann als Nebenprodukt, wenn SbPh_3 mit einem kaliumhaltigen Reduktionsmittel umgesetzt wird. Solche Reduktionsmittel sind neben elementarem Kalium auch K_5As_4 oder K_5Sb_4 .

Gezielt und in großen Mengen lässt sich $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2$ herstellen, wenn man ein Äquivalent SbPh_3 mit zwei Äquivalenten Kalium, einem Äquivalent 18-Krone-6 und einem Äquivalenten NH_4Cl gemäß folgender Reaktionsgleichungen umsetzt.

Gleichung 11:



Gleichung 12:



Die Zugabe von NH_4Cl macht sich vor allem in einem beschleunigten Farbwechsel von blau nach rotbraun bemerkbar (innerhalb weniger Minuten statt Stunden).

3.10.1.2 Darstellung von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2 \cdot 3\text{NH}_3$

Hier gilt das bei $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2$ gesagte entsprechend.

3.10.1.3 Darstellung von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{BiPh}_2$

Hier gilt das bei $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\text{SbPh}_2$ gesagte entsprechend.

3.10.2 Monohydrogenpniktide PnH^{2-}

3.10.2.1 Darstellung von $\text{K}_2\text{AsH} \cdot 2\text{NH}_3$

$\text{K}_2\text{AsH} \cdot 2\text{NH}_3$ konnte durch Lösen von K_5As_4 in Ammoniak gewonnen werden.

3.10.2.2 Darstellung von $\text{K}_2\text{SbH} \cdot 4\text{NH}_3$

$\text{K}_2\text{SbH} \cdot 4\text{NH}_3$ konnte durch Lösen von K_5Sb_4 in Ammoniak gewonnen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Heptapniktidanionen As_7^{3-} und Sb_7^{3-} in den untersuchten Strukturen erweisen sich alle als den P_7^{3-} -Anionen analog aufgebaut. Sie besitzen alle eine nortricyclananaloge Struktur. Die Abmessungen aller untersuchten Anionen ist dabei weitgehend gleich, sieht man von den zunehmenden Bindungslängen in der Reihe P_7^{3-} , As_7^{3-} , Sb_7^{3-} ab. Man erkennt aber deutlich den Einfluss der koordinativen Umgebung der Anionen vor allem auf ihre Bindungslängen. Auch die Parameter H und Q spiegeln die unterschiedlichen Umgebungen der Anionen wieder. Der Quotient Q erlaubt zudem einen Vergleich aller analog aufgebauten Anionen des Phosphors, Arsens und Antimons. Durch gezielten Einsatz von chelatisierenden Liganden (Kronenether, Kryptanden) oder nicht koordinierenden Kationen (z.B. PPh_4^+) lassen sich die unterschiedlichsten Alkalimetall-Heptapniktid Substrukturen verwirklichen, die von isolierten Anionen über molekulare Kationen-Anionen Einheiten bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken reichen. Es konnte gezeigt werden, dass neben der direkten Reduktion der Elemente mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak auch die kongruente Solvation von A_3Pn_7 Festkörpern oder die inkongruente Solvation von Verbindungen wie A_4As_6 oder A_5Pn_5 zu Ammoniakaten mit Pn_7^{3-} Anionen führt. Weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Heptaantimonide könnten diesen Themenkomplex noch abrunden. Daneben könnten die Untersuchungen auch auf andere als Alkalimetallgegenionen wie z.B. Erdalkalimetallkationen ausgeweitet werden.

Als besonders aufschlussreich erwies sich die Synthese von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_{11} \cdot 7.5\text{NH}_3$. Hier ist es gelungen, durch Reaktion in Lösung Sb_{11}^{3-} -Anionen aus Sb_7^{3-} -Anionen aufzubauen. Ob eine ähnliche Reaktion nicht doch auch mit As_7^{3-} -Anionen möglich ist sollte unbedingt weiterverfolgt werden. Daneben lohnen weitere Untersuchungen zu Undecapniktidanionen auch deshalb, weil hier weit weniger Verbindungen als bei den Heptapniktiden bekannt sind.

Mit dem As_7H^{2-} Anion in der Verbindung $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_7\text{H} \cdot 3\text{NH}_3$ gelang erstmals die Synthese eines Hydrogenpolyarsenids. Hier sollten weitere Anstrengungen unternommen werden diese Verbindung auch IR-spektroskopisch zu untersuchen. Daneben sollten auch Versuche unternommen werden, die bereits zur Synthese von Hydrogenpolyphosphiden angewandten Methoden auf die Polyarsenide zu übertragen.

Die $\text{As}_6\text{SbPh}^{2-}$ Anionen zeigen, dass es möglich ist, heteroatomare Polypniktide als definierte Anionen zu erhalten. Hier sollten allerdings weitere Versuche folgen, besonders da die beiden hier vorgestellten Verbindungen zum Teil erhebliche kristallographische Mängel

aufweisen. Auch weitere Untersuchungen bezüglich der verwendeten Reagenzien (neben SbPh_3 auch BiPh_3 oder ähnliches) sollten sich unbedingt anschließen.

Die Synthese des $\text{As}_7\text{Me}^{2-}$ Anions zeigt, dass quartäre Ammoniumkationen auch bei sehr tiefen Temperaturen als Alkylierungsreagenz eingesetzt werden können, wo in weiteren Versuchen andere NR_4^+ auf ihre Alkylierungsfähigkeit untersucht werden könnten.

Zwei weitere Verbindungen mit As_4^{2-} -Anionen konnten den bereits bekannten hinzugefügt werden. Die den P_4^{2-} -Anionen isovalenzelektronischen und ebenfalls aromatischen (Aromatizität der freien Elektronenpaare) Anionen weisen dabei eine nahezu ideale quadratisch-planare Geometrie auf. Mit $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$ konnte dabei auch eine lösungsmittelfreie Verbindung gewonnen werden, die wegen ihrer möglichen größeren thermischen Stabilität von Interesse sein könnte.

In der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ konnte das As_6^{4-} -Anion erstmals außerhalb der dicht gepackten Festkörper As_4As_6 beobachtet werden. Es zeigte sich, dass dieses Anion im weniger koordinierten Zustand nicht mehr planar ist, sondern eine leichte Sesselkonformation einnimmt. Diese Verbindung berechtigt zudem zu der Hoffnung auch ein entsprechendes P_6^{4-} Anion außerhalb der Festkörper As_4P_6 zu erhalten. Hier sollte noch genauer geklärt werden, unter welchen Bedingungen die As_6^{4-} -Anionen in Lösung stabil bleiben bzw. wann sie zu As_7^{3-} weiterreagieren.

Das erste strukturell charakterisierte As_{14}^{4-} -Anion, das als ein Dimer zweier As_7^{3-} -Anionen aufgefasst werden kann (entsprechend dem P_{14}^{4-} -Anion) konnte in der Verbindung $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$ erhalten werden. Auch hier erfolgte die Synthese ausgehend von As_6^{4-} -Anionen. Hier sind durchaus weitere aus As_7 -Einheiten aufgebaute Oligomere oder Polymere denkbar.

Auf dem Gebiet der Polyanionen des Bismuts konnten Verbindungen mit den Bi_2^{2-} -Anionen (mit formaler Bi–Bi Doppelbindung) und dem helikalen $[\text{Bi}^-]_n$ Anion synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei hat sich gezeigt, dass Bi_2^{2-} -Anionen sowohl über direkte Reduktion als auch über Vorläuferverbindungen (z.B. As_5Bi_4) erhalten werden können.

Durch die Reduktion von SnPh_2Cl_2 mit K_3Sb_7 konnte das neuartige heteroatomare, phenylsubstituierte $\text{cyclo-}[\text{SbSb}(\text{Ph})\text{SbSn}(\text{Ph}_2)\text{Sn}(\text{Ph}_2)]^{2-}$ Anion synthetisiert werden. Die Reduktion von Diphenylzinndichlorid mit homoatomaren Zintl-anionen eröffnet damit neue Möglichkeiten zur Synthese heteroatomarer Polyanionen von Elementen der Gruppe 14 und 15, was sicherlich ein Weiterverfolgen dieses Ansatzes rechtfertigt.

Generell hat sich gezeigt, dass die Verwendung von chelatisierenden Liganden (Kronenether, Kryptanden) die Möglichkeiten zur Synthese von homo- oder heteroatomaren Polyanionen der Gruppe 15 in flüssigem Ammoniak deutlich erweitern kann. Auch führt die Verwendung von Vorläufersubstanzen oft zu überraschenden Ergebnissen, die bisher durch reine Reduktion von Elementen noch nicht aufgedeckt werden konnten. Besonders die intensive Beschäftigung mit den A_4Pn_6 und A_5Pn_4/A_3Pn_2 Verbindungen scheint hier die Möglichkeiten zur Synthese neuer –auch heteroatomarer– Anionen zu eröffnen.

5 Anhang

5.1 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

5.1.1 [Na(2,2,2-crypt)]Na₂As₇ · 5NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	5710(1)	2634(1)	5837(1)	21(1)	N(2)	-979(1)	2341(1)	1913(1)	19(1)
As(2)	4663(1)	3884(1)	6259(1)	22(1)	N(3)	3436(2)	3700(2)	8236(1)	29(1)
As(3)	4876(1)	2407(1)	4772(1)	22(1)	N(4)	5909(2)	3476(2)	8309(1)	28(1)
As(4)	5181(1)	1157(1)	6357(1)	27(1)	N(5)	3211(2)	4943(2)	4695(1)	38(1)
As(5)	3073(1)	3126(1)	6029(1)	25(1)	N(6)	2595(2)	-599(2)	4818(1)	37(1)
As(6)	3216(1)	2141(1)	5031(1)	24(1)	N(7)	4330(2)	1286(2)	8098(1)	39(1)
As(7)	3421(1)	1305(1)	6111(1)	28(1)	H(1A)	-1150	856	1808	27
Na(1)	-703(1)	2575(1)	3199(1)	18(1)	H(1B)	-1932	1481	1338	27
Na(2)	4610(1)	2807(1)	7517(1)	33(1)	H(2A)	1309	3433	2397	27
Na(3)	5000	0	5000	26(1)	H(2B)	2264	2766	2647	27
Na(4)	5000	5000	5000	78(1)	H(3A)	-1063	93	2766	27
O(1)	-2245(1)	3119(1)	3666(1)	20(1)	H(3B)	-2108	-182	3041	27
O(2)	945(1)	2122(1)	2751(1)	20(1)	H(4A)	-501	4278	2024	30
O(3)	628(1)	3801(1)	3472(1)	22(1)	H(4B)	-1597	4728	1831	30
O(4)	-1443(1)	4083(1)	2689(1)	22(1)	H(5A)	1123	3066	4642	28
O(5)	-208(1)	1007(1)	3736(1)	21(1)	H(5B)	484	3812	5035	28
O(6)	-1923(1)	1266(1)	2904(1)	20(1)	H(6A)	-2252	3118	1636	29
C(1)	-1592(2)	1446(2)	1780(1)	23(1)	H(6B)	-1364	3328	1195	29
C(2)	1581(2)	2970(2)	2738(1)	22(1)	H(7A)	302	2897	1604	27
C(3)	-1548(2)	302(2)	3067(1)	22(1)	H(7B)	-61	1888	1251	27
C(4)	-1229(2)	4154(2)	2034(1)	25(1)	H(8A)	-90	4640	4060	28
C(5)	503(2)	3471(2)	4617(1)	23(1)	H(8B)	1108	4692	4197	28
C(6)	-1519(2)	3228(2)	1644(1)	24(1)	H(9A)	-826	1512	4878	28
C(7)	20(2)	2231(2)	1672(1)	22(1)	H(9B)	237	1892	5209	28
C(8)	533(2)	4241(2)	4086(1)	23(1)	H(10A)	-2294	2168	4391	27
C(9)	-182(2)	1821(2)	4793(1)	24(1)	H(10B)	-2836	3203	4502	27
C(10)	-2243(2)	2894(2)	4336(1)	23(1)	H(11A)	-2836	1910	2211	28
C(11)	-2376(2)	1334(2)	2252(1)	23(1)	H(11B)	-2779	731	2145	28
C(12)	-1291(2)	3269(2)	4721(1)	23(1)	H(12A)	-1251	3997	4675	27
C(13)	-2473(2)	4246(2)	2795(1)	26(1)	H(12B)	-1323	3117	5182	27
C(14)	-2553(2)	4115(2)	3506(1)	24(1)	H(13A)	-2913	3764	2545	31
C(15)	1624(2)	3466(2)	3384(1)	23(1)	H(13B)	-2683	4923	2658	31
C(16)	756(2)	1651(2)	2134(1)	22(1)	H(14A)	-2111	4594	3757	29
C(17)	-1039(2)	343(2)	3743(1)	23(1)	H(14B)	-3253	4225	3604	29

C(18)	357(2)	1149(2)	4351(1)	24(1)	H(15A)	1861	2992	3728	28
N(1)	-380(1)	2813(2)	4505(1)	20(1)	H(15B)	2094	4034	3402	28
H(16A)	482	980	2193	27	H(4E)	6515	3211	8242	42
H(16B)	1399	1577	1942	27	H(5C)	3024	5476	4445	58
H(17A)	-1513	585	4042	28	H(5D)	2880	4953	5054	58
H(17B)	-801	-324	3884	28	H(5E)	3054	4377	4470	58
H(18A)	1017	1442	4286	29	H(6C)	2310	-445	5182	56
H(18B)	479	497	4561	29	H(6D)	2531	-1260	4740	56
H(3D)	3622	4346	8282	43	H(6E)	2280	-257	4480	56
H(3E)	3480	3404	8629	43	H(7C)	4825	844	8037	58
H(4C)	5759	3320	8712	42	H(7D)	3723	1025	7949	58
H(4D)	5935	4146	8267	42	H(7E)	4336	1422	8524	58

Tabelle 59: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	16(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
As(2)	31(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
As(3)	26(1)	26(1)	16(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
As(4)	38(1)	20(1)	22(1)	3(1)	-1(1)	7(1)
As(5)	21(1)	27(1)	29(1)	-2(1)	10(1)	4(1)
As(6)	19(1)	27(1)	25(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
As(7)	33(1)	23(1)	30(1)	1(1)	11(1)	-9(1)
Na(1)	16(1)	17(1)	20(1)	1(1)	2(1)	1(1)
Na(2)	36(1)	39(1)	23(1)	6(1)	2(1)	-7(1)
Na(3)	28(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
Na(4)	26(1)	144(2)	61(1)	68(1)	-6(1)	-11(1)
O(1)	21(1)	19(1)	22(1)	0(1)	3(1)	4(1)
O(2)	18(1)	19(1)	22(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
O(3)	15(1)	24(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
O(4)	20(1)	22(1)	24(1)	2(1)	1(1)	4(1)
O(5)	22(1)	19(1)	23(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
O(6)	22(1)	17(1)	22(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(1)	25(1)	23(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	-4(1)
C(2)	19(1)	21(1)	28(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
C(3)	23(1)	16(1)	29(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
C(4)	27(1)	21(1)	27(1)	6(1)	3(1)	2(1)
C(5)	19(1)	26(1)	24(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
C(6)	25(1)	25(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	3(1)
C(7)	24(1)	25(1)	19(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
C(8)	20(1)	23(1)	27(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(9)	26(1)	26(1)	19(1)	4(1)	2(1)	2(1)
C(10)	20(1)	26(1)	23(1)	3(1)	6(1)	1(1)

C(11)	19(1)	24(1)	25(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
C(12)	22(1)	27(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
C(13)	21(1)	27(1)	28(1)	3(1)	-1(1)	7(1)
C(14)	22(1)	21(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	8(1)
C(15)	14(1)	25(1)	31(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(16)	23(1)	19(1)	26(1)	-2(1)	7(1)	2(1)
C(17)	26(1)	16(1)	29(1)	2(1)	10(1)	-2(1)
C(18)	23(1)	23(1)	27(1)	6(1)	0(1)	4(1)
N(1)	17(1)	21(1)	22(1)	0(1)	2(1)	2(1)
N(2)	19(1)	17(1)	20(1)	0(1)	2(1)	0(1)
N(3)	31(1)	26(1)	28(1)	5(1)	-3(1)	-2(1)
N(4)	22(1)	35(1)	28(1)	3(1)	9(1)	-2(1)
N(5)	42(1)	31(1)	42(1)	4(1)	-1(1)	-4(1)
N(6)	37(1)	30(1)	47(1)	-8(1)	12(1)	-4(1)
N(7)	38(1)	28(1)	49(1)	4(1)	6(1)	6(1)

Tabelle 60: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.1.2 $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	844(1)	3429(1)	2851(1)	48(1)	H(1B)	-1775	391	2819	42
As(2)	366(1)	1419(1)	2661(1)	44(1)	H(2A)	-1453	-2973	5500	37
As(3)	580(1)	4409(1)	1987(1)	46(1)	H(2B)	-945	-2092	5869	37
As(4)	83(1)	4402(1)	3334(1)	35(1)	H(3A)	-924	2893	4068	41
As(5)	-686(1)	2037(1)	2280(1)	40(1)	H(3B)	-1417	2417	4440	41
As(6)	-546(1)	4066(1)	1820(1)	38(1)	H(4A)	-209	-2248	5288	38
As(7)	-876(1)	4053(1)	2728(1)	30(1)	H(4B)	-407	-3623	5433	38
Na(1)	0	6525(2)	2500	79(1)	H(5A)	-1699	-354	5786	41
Na(2)	-1437(1)	-1118(1)	4211(1)	27(1)	H(5B)	-2206	-1359	5496	41
N(1)	-770(1)	-3129(2)	4674(1)	28(1)	H(6A)	-2529	720	5238	42
N(2)	-2240(1)	1166(2)	3685(1)	30(1)	H(6B)	-1879	867	4989	42
O(1)	-871(1)	1079(2)	4212(1)	31(1)	H(7A)	-2705	1513	2935	41
O(2)	-1382(1)	-1275(2)	5201(1)	28(1)	H(7B)	-2984	328	3200	41
O(3)	-1964(1)	-1177(2)	3176(1)	34(1)	H(8A)	-3057	2043	3813	45
O(4)	-2520(1)	-318(2)	4590(1)	31(1)	H(8B)	-2480	2098	4313	45
O(5)	-285(1)	-1239(2)	4087(1)	33(1)	H(9A)	-3304	757	4497	44
O(6)	-1891(1)	-3178(2)	3885(1)	36(1)	H(9B)	-3244	-61	3986	44
C(1)	-2165(1)	-72(3)	2880(1)	35(1)	H(10A)	-1536	-4109	4839	38
C(2)	-1113(1)	-2334(2)	5497(1)	31(1)	H(10B)	-964	-4965	4698	38
C(3)	-1227(1)	2215(2)	4121(1)	34(1)	H(11A)	-357	-3684	4054	48
C(4)	-570(1)	-2853(3)	5245(1)	32(1)	H(11B)	89	-3930	4619	48
C(5)	-1885(1)	-723(3)	5438(1)	34(1)	H(12A)	-262	1650	3731	39

C(6)	-2206(1)	267(3)	5069(1)	35(1)	H(12B)	-745	564	3480	39
C(7)	-2581(1)	771(2)	3158(1)	34(1)	H(13A)	-2752	-2090	2814	54
C(8)	-2704(1)	1555(3)	4027(1)	37(1)	H(13B)	-2777	-1740	3421	54
C(9)	-2996(1)	449(3)	4273(1)	37(1)	H(14A)	364	-1819	4707	48
C(10)	-1214(1)	-4196(2)	4599(1)	31(1)	H(14B)	512	-2291	4143	48
C(11)	-207(1)	-3324(3)	4411(1)	40(1)	H(15A)	-1257	-4498	3792	44
C(12)	-474(1)	866(3)	3811(1)	33(1)	H(15B)	-1888	-4998	4006	44
C(13)	-2491(1)	-2036(3)	3176(1)	45(1)	H(16A)	336	-195	3763	45
C(14)	163(1)	-2133(3)	4352(1)	40(1)	H(16B)	285	191	4361	45
C(15)	-1569(1)	-4312(3)	4033(1)	37(1)	H(17A)	-1997	2964	3599	39
C(16)	33(1)	-87(3)	4018(1)	37(1)	H(17B)	-1576	2014	3316	39
C(17)	-1768(1)	2156(2)	3639(1)	33(1)	H(18A)	-2587	-3880	3324	52
C(18)	-2229(2)	-3271(3)	3345(1)	43(1)	H(18B)	-1928	-3554	3110	52
N(3A)	-570(3)	-1869(6)	2879(2)	45(1)	H(3A1)	-452	-1878	3239	68
N(3B)	-815(5)	-1793(10)	2491(6)	131(5)	H(3A2)	-1004	-1999	2791	68
N(4)	-1448(4)	-960(6)	1690(2)	64(2)	H(3A3)	-468	-1119	2751	68
H(1A)	-2413	-308	2528	42	H(3B1)	-897	-1672	2826	197
H(3B2)	-1189	-2011	2272	197	H(4BN)	-1770(40)	-1190(70)	1900(30)	96
H(3B3)	-658	-1079	2370	197	H(4CN)	-1160(30)	-1660(50)	1740(40)	96
H(4AN)	-1200(30)	-350(70)	1910(30)	96	H(4CN)	-1160(30)	-1660(50)	1740(40)	96

Tabelle 61: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	22(1)	57(1)	60(1)	-2(1)	-3(1)	8(1)
As(2)	72(1)	27(1)	41(1)	11(1)	31(1)	21(1)
As(3)	59(1)	30(1)	60(1)	2(1)	46(1)	-2(1)
As(4)	52(1)	30(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
As(5)	47(1)	32(1)	44(1)	-15(1)	15(1)	-16(1)
As(6)	55(1)	38(1)	18(1)	-1(1)	-3(1)	12(1)
As(7)	23(1)	32(1)	36(1)	-3(1)	12(1)	3(1)
Na(1)	134(2)	27(1)	98(2)	0	85(2)	0
Na(2)	28(1)	28(1)	25(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
N(1)	29(1)	26(1)	30(1)	3(1)	7(1)	2(1)
N(2)	30(1)	27(1)	32(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
O(1)	33(1)	31(1)	31(1)	4(1)	6(1)	-4(1)
O(2)	28(1)	33(1)	24(1)	4(1)	7(1)	0(1)
O(3)	36(1)	30(1)	33(1)	3(1)	-4(1)	-2(1)
O(4)	33(1)	29(1)	30(1)	2(1)	6(1)	2(1)
O(5)	27(1)	30(1)	40(1)	8(1)	6(1)	-1(1)
O(6)	49(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	-5(1)	-4(1)
C(1)	39(1)	36(2)	26(1)	6(1)	-3(1)	-4(1)
C(2)	36(1)	31(2)	24(1)	5(1)	1(1)	-7(1)

C(3)	40(1)	25(2)	37(1)	-2(1)	9(1)	-6(1)
C(4)	30(1)	32(2)	31(1)	8(1)	-3(1)	0(1)
C(5)	32(1)	45(2)	27(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C(6)	34(1)	36(2)	36(1)	-7(1)	10(1)	1(1)
C(7)	32(1)	34(2)	33(1)	11(1)	-2(1)	-2(1)
C(8)	37(1)	30(2)	46(1)	7(1)	12(1)	7(1)
C(9)	29(1)	41(2)	43(1)	11(1)	11(1)	5(1)
C(10)	36(1)	23(1)	34(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(11)	38(1)	34(2)	51(2)	12(1)	17(1)	13(1)
C(12)	33(1)	32(2)	33(1)	5(1)	8(1)	-6(1)
C(13)	47(2)	42(2)	38(1)	5(1)	-14(1)	-14(1)
C(14)	27(1)	43(2)	53(2)	16(1)	13(1)	8(1)
C(15)	53(2)	27(2)	31(1)	-7(1)	10(1)	-1(1)
C(16)	29(1)	37(2)	46(1)	9(1)	7(1)	-8(1)
C(17)	38(1)	21(1)	39(1)	6(1)	9(1)	-2(1)
C(18)	54(2)	40(2)	30(1)	-4(1)	-6(1)	-11(1)
N(3A)	55(3)	43(3)	41(3)	-5(2)	20(2)	3(2)
N(3B)	93(7)	83(7)	244(15)	23(9)	102(9)	2(5)
N(4)	93(4)	56(4)	41(3)	-5(2)	6(3)	-25(3)

Tabelle 62: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.

5.1.3 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	2006(1)	4661(1)	1663(1)	22(1)	O(20)	8479(4)	2948(3)	5985(3)	28(2)
As(2)	846(1)	4388(1)	2546(1)	24(1)	O(21)	9811(4)	1971(3)	6732(3)	28(2)
As(3)	1404(1)	5804(1)	1136(1)	21(1)	O(22)	10992(4)	1195(3)	6096(3)	26(1)
As(4)	3351(1)	4823(1)	2224(1)	26(1)	O(23)	10187(4)	939(3)	5026(3)	28(2)
As(5)	908(1)	5287(1)	3005(1)	25(1)	O(24)	8758(4)	1797(3)	4264(3)	27(2)
As(6)	1288(1)	6237(1)	2052(1)	24(1)	O(25)	3548(4)	-623(3)	7684(3)	32(2)
As(7)	2591(1)	5572(1)	2787(1)	25(1)	O(26)	3889(5)	440(4)	8156(3)	35(2)
As(8)	7368(1)	-183(1)	6341(1)	21(1)	O(27)	3576(4)	1761(3)	7372(3)	35(2)
As(9)	6440(1)	-527(1)	7336(1)	22(1)	O(28)	3698(4)	1966(3)	6011(3)	29(2)
As(10)	6618(1)	936(1)	5888(1)	21(1)	O(29)	3499(4)	875(3)	5518(3)	29(2)
As(11)	8806(1)	23(1)	6769(1)	21(1)	O(30)	3883(4)	-407(3)	6311(3)	29(2)
As(12)	6543(1)	363(1)	7790(1)	22(1)	O(31)	7222(4)	-2013(3)	9082(3)	31(2)
As(13)	6663(1)	1351(1)	6810(1)	21(1)	O(32)	8631(4)	-2321(3)	8172(3)	30(2)
As(14)	8142(1)	733(1)	7408(1)	22(1)	O(33)	10409(4)	-1788(4)	8021(3)	34(2)
K(1)	2584(1)	3753(1)	3736(1)	27(1)	O(34)	10409(4)	-568(4)	8337(4)	38(2)
K(2)	-913(1)	5622(1)	1623(1)	25(1)	O(35)	9213(5)	-354(4)	9366(4)	44(2)
K(3)	3515(1)	6549(1)	769(1)	33(1)	O(36)	7477(5)	-905(4)	9488(3)	39(2)
K(4)	8877(1)	1601(1)	5760(1)	23(1)	C(1)	6340(6)	6524(5)	409(5)	31(2)

K(5)	4437(1)	612(1)	6789(1)	24(1)	C(2)	3026(7)	7856(5)	1735(5)	34(2)
K(6)	8523(1)	-1008(1)	8328(1)	26(1)	C(3)	3473(7)	4714(5)	4830(5)	37(3)
O(1)	994(4)	3328(3)	4679(3)	32(2)	C(4)	3704(7)	7302(5)	2101(5)	35(2)
O(2)	1837(4)	2412(3)	3977(3)	32(2)	C(5)	-1492(7)	7161(6)	2155(5)	37(3)
O(3)	3571(4)	2669(3)	3324(4)	37(2)	C(6)	4063(7)	7038(5)	-1244(5)	36(2)
O(4)	4762(4)	3421(3)	3764(3)	33(2)	C(7)	2405(7)	4807(5)	4864(5)	34(2)
O(5)	3784(4)	4404(3)	4334(3)	33(2)	C(8)	6039(6)	6316(5)	-140(5)	29(2)
O(6)	2087(4)	4166(3)	5075(3)	35(2)	C(9)	617(6)	2723(5)	4696(5)	31(2)
O(7)	-2002(4)	6601(4)	2333(3)	32(2)	C(10)	-2459(7)	5675(6)	3174(5)	44(3)
O(8)	-1173(4)	7081(3)	1065(3)	32(2)	C(11)	-1371(7)	5286(5)	13(5)	34(2)
O(9)	-1269(4)	6356(3)	139(3)	28(2)	C(12)	-1623(7)	7505(5)	1444(6)	37(2)
O(10)	-1276(4)	4941(3)	697(3)	30(2)	C(13)	-1592(7)	4043(5)	1566(6)	43(3)
O(11)	-2128(4)	4462(3)	1924(3)	33(2)	C(14)	5084(7)	4063(5)	3673(6)	39(3)
O(12)	-2107(4)	5227(3)	2796(3)	35(2)	C(15)	2084(8)	2260(6)	3370(5)	41(3)
O(13)	2578(4)	7646(3)	1252(3)	30(2)	C(16)	1735(7)	7474(5)	-492(5)	35(2)
O(14)	4455(4)	7160(4)	1661(3)	35(2)	C(17)	4818(7)	4295(5)	4281(5)	37(3)
O(15)	5632(4)	6458(3)	912(3)	31(2)	C(18)	-817(7)	5863(5)	-152(5)	33(2)
O(16)	5252(4)	6773(3)	-455(3)	31(2)	C(19)	4992(7)	3201(6)	3196(5)	38(3)
O(17)	3284(4)	7010(3)	-771(3)	31(2)	C(20)	792(7)	3524(6)	5263(5)	38(3)
O(18)	2089(4)	7762(4)	-33(3)	36(2)	C(21)	5132(6)	6601(6)	1958(5)	35(2)
O(19)	7730(4)	2710(3)	4879(3)	29(2)	C(22)	-2611(7)	4665(6)	2942(5)	41(3)
C(23)	-739(7)	6909(5)	34(5)	33(2)	C(67)	7575(7)	3342(5)	5012(5)	33(2)
C(24)	-1708(7)	4345(6)	868(6)	39(3)	C(68)	11229(7)	-886(6)	8077(6)	45(3)
C(25)	-2110(8)	4169(6)	2616(5)	43(3)	C(69)	10137(7)	-2174(6)	7631(5)	39(3)
C(26)	-1238(7)	7382(5)	382(5)	34(2)	C(70)	7748(9)	-581(6)	9934(5)	52(3)
C(27)	5969(7)	6577(6)	1487(6)	42(3)	C(71)	4055(8)	1576(6)	7992(5)	42(3)
C(28)	-1847(7)	6248(6)	2995(5)	39(3)	C(72)	3636(8)	990(6)	8426(5)	44(3)
C(29)	1834(7)	8122(5)	928(6)	42(3)	C(73)	11013(7)	1062(5)	6796(5)	30(2)
C(30)	4875(6)	6556(5)	-960(5)	33(2)	N(1)	5470(6)	2680(4)	5304(4)	35(2)
C(31)	3134(7)	2101(5)	3309(5)	37(2)	N(2)	5762(6)	4848(5)	1330(5)	39(2)
C(32)	4582(7)	2548(6)	3293(5)	42(3)	N(3)	818(6)	5699(5)	6026(5)	49(3)
C(33)	1089(7)	4202(5)	5157(5)	39(3)	N(4)	4294(7)	8011(5)	126(5)	44(2)
C(34)	2489(7)	7478(6)	-1027(5)	38(3)	N(5)	3899(5)	5381(4)	356(4)	32(2)
C(35)	1385(7)	7848(5)	457(5)	37(3)	N(6)	4236(7)	9471(6)	420(6)	58(3)
C(36)	836(6)	2579(5)	4047(5)	36(3)	N(7)	4849(7)	6247(7)	3775(6)	60(3)
C(37)	11163(6)	748(5)	5182(5)	25(2)	H(1A)	6938	6252	583	37
C(39)	7562(6)	3230(5)	5752(5)	28(2)	H(1B)	6470	6991	257	37
C(40)	6418(6)	-1564(5)	9190(5)	37(3)	H(2A)	2537	7991	2039	41
C(41)	7041(6)	-2316(5)	8588(5)	32(2)	H(2B)	3370	8240	1520	41
C(42)	3889(7)	2348(5)	6941(6)	41(3)	H(3A)	3719	5148	4735	44
C(43)	7662(7)	2756(5)	4205(4)	28(2)	H(3B)	3721	4438	5255	44
C(44)	3997(6)	365(5)	5263(5)	31(2)	H(4A)	3971	7426	2464	41
C(45)	8464(6)	2782(5)	6688(4)	28(2)	H(4B)	3370	6906	2288	41

C(46)	3654(7)	1518(5)	5111(5)	37(3)	H(5A)	-806	7020	2239	44
C(47)	3602(6)	-167(6)	8577(5)	36(3)	H(5B)	-1727	7468	2421	44
C(48)	10934(7)	-1262(6)	7645(5)	40(3)	H(6A)	4261	7489	-1376	43
C(49)	3663(6)	-294(5)	5639(4)	27(2)	H(6B)	3853	6938	-1638	43
C(50)	6680(7)	-1265(5)	9719(5)	41(3)	H(7A)	2180	5068	5176	41
C(51)	9960(6)	866(5)	4408(4)	27(2)	H(7B)	2151	5047	4429	41
C(52)	9447(7)	2552(5)	6922(5)	31(2)	H(8A)	6578	6305	-458	35
C(53)	3964(7)	-719(5)	8293(5)	35(3)	H(8B)	5843	5866	17	35
C(54)	7914(7)	-2746(5)	8453(5)	33(2)	H(9A)	-81	2771	4779	37
C(55)	7808(6)	2075(5)	4119(5)	31(2)	H(9B)	911	2356	5050	37
C(56)	8924(6)	1108(5)	4292(5)	29(2)	H(10A)	-2417	5448	3646	53
C(57)	8344(8)	-51(6)	9585(5)	44(3)	H(10B)	-3134	5842	3074	53
C(58)	3510(6)	-980(5)	6705(5)	30(2)	H(11A)	-2051	5438	-83	41
C(59)	3382(7)	2487(5)	6301(6)	37(3)	H(11B)	-1134	4983	-257	41
C(60)	9783(7)	138(6)	8995(6)	47(3)	H(12A)	-2311	7607	1349	44
C(61)	3206(7)	2037(5)	5429(6)	40(3)	H(12B)	-1335	7925	1329	44
C(62)	11260(6)	601(5)	5899(5)	26(2)	H(13A)	-1821	3602	1691	51
C(63)	10739(7)	1707(5)	6964(5)	32(2)	H(13B)	-909	3987	1673	51
C(64)	10669(8)	-215(6)	8766(6)	51(3)	H(14A)	4781	4382	3287	47
C(65)	3895(7)	-1136(5)	7387(5)	36(3)	H(14B)	5783	4032	3597	47
C(66)	9498(6)	-2675(5)	8027(5)	34(2)	H(15A)	1863	2643	3005	49
H(15B)	1763	1879	3346	49	H(41B)	6507	-2587	8732	39
H(16A)	1135	7733	-677	42	H(42A)	4588	2285	6866	49
H(16B)	1605	7016	-274	42	H(42B)	3735	2724	7135	49
H(17A)	5073	3957	4672	44	H(43A)	8152	3021	3949	34
H(17B)	5092	4711	4248	44	H(43B)	7027	2976	4049	34
H(18A)	-162	5721	9	40	H(44A)	4692	350	5310	37
H(18B)	-778	6046	-633	40	H(44B)	3867	455	4793	37
H(19A)	5692	3138	3129	45	H(45A)	8047	2430	6869	33
H(19B)	4716	3533	2808	45	H(45B)	8206	3175	6837	33
H(20A)	1146	3208	5629	45	H(46A)	3373	1589	4679	44
H(20B)	103	3531	5374	45	H(46B)	4347	1549	5044	44
H(21A)	4831	6187	2052	42	H(47A)	2899	-133	8620	44
H(21B)	5349	6649	2374	42	H(47B)	3863	-249	9017	44
H(22A)	-3270	4796	2784	49	H(48A)	10530	-964	7296	49
H(22B)	-2643	4468	3420	49	H(48B)	11504	-1451	7437	49
H(23A)	-688	7129	-439	40	H(49A)	2968	-280	5594	33
H(23B)	-88	6759	201	40	H(49B)	3991	-654	5466	33
H(24A)	-1401	4040	617	47	H(50A)	6133	-966	9822	50
H(24B)	-2393	4440	765	47	H(50B)	6845	-1620	10123	50
H(25A)	-1444	4048	2761	52	H(51A)	10086	396	4406	32
H(25B)	-2435	3764	2732	52	H(51B)	10357	1127	4057	32
H(26A)	-937	7797	263	41	H(52A)	9862	2904	6736	37
H(26B)	-1915	7488	258	41	H(52B)	9446	2456	7404	37
H(27A)	6247	7001	1372	50	H(53A)	4666	-741	8236	42

H(27B)	6467	6218	1690	50	H(53B)	3808	-1142	8593	42
H(28A)	-2024	6545	3281	47	H(54A)	8141	-3067	8864	40
H(28B)	-1165	6076	3056	47	H(54B)	7768	-2995	8146	40
H(29A)	2097	8536	691	50	H(55A)	7363	1797	4414	38
H(29B)	1350	8223	1252	50	H(55B)	7674	2090	3664	38
H(30A)	4662	6113	-776	39	H(56A)	8739	1040	3877	35
H(30B)	5372	6526	-1301	39	H(56B)	8531	855	4651	35
H(31A)	3360	1719	3675	44	H(57A)	7999	251	9207	53
H(31B)	3302	1985	2894	44	H(57B)	8482	210	9883	53
H(32A)	4786	2358	2924	50	H(58A)	3699	-1357	6517	36
H(32B)	4817	2230	3702	50	H(58B)	2805	-903	6723	36
H(33A)	783	4507	4764	47	H(59A)	2684	2511	6382	45
H(33B)	884	4374	5538	47	H(59B)	3531	2915	6006	45
H(34A)	2225	7362	-1395	46	H(60A)	9952	415	9269	56
H(34B)	2695	7925	-1192	46	H(60B)	9428	429	8615	56
H(35A)	1159	7418	687	45	H(61A)	3250	2482	5129	48
H(35B)	832	8156	254	45	H(61B)	2525	1983	5532	48
H(36A)	496	2207	4019	44	H(62A)	10846	260	6126	31
H(36B)	617	2971	3690	44	H(62B)	11928	428	6018	31
H(37A)	11545	1110	4957	30	H(63A)	10746	1636	7443	38
H(37B)	11403	352	5034	30	H(63B)	11202	2022	6759	38
H(39A)	7388	3655	5862	33	H(64A)	11107	108	8537	61
H(39B)	7083	2929	5960	33	H(64B)	11001	-525	9146	61
H(40A)	5852	-1802	9331	44	H(65A)	3695	-1561	7655	43
H(40B)	6270	-1212	8783	44	H(65B)	4600	-1181	7363	43
H(41A)	6856	-1971	8183	39	H(66A)	9373	-2981	7772	41
H(66B)	9810	-2936	8436	41	H(2AN)	5210(110)	4840(130)	1540(110)	180(100)
H(67A)	6960	3581	4833	40	H(2BN)	5820(90)	5250(50)	1260(70)	60(40)
H(67B)	8090	3611	4807	40	H(2CN)	6260(100)	4610(100)	1460(110)	150(90)
H(68A)	11606	-1189	8438	54	H(3AN)	920(140)	5190(70)	6430(90)	160(80)
H(68B)	11636	-550	7826	54	H(3BN)	1110(90)	5850(70)	6460(60)	70(40)
H(69A)	10713	-2407	7472	47	H(3CN)	330(130)	6130(80)	6170(110)	160(80)
H(69B)	9793	-1883	7247	47	H(4AN)	3620(70)	8010(90)	100(90)	120(70)
H(70A)	8115	-903	10289	63	H(4BN)	4610(80)	7710(50)	-110(50)	50(40)
H(70B)	7174	-384	10131	63	H(4CN)	4150(80)	7710(60)	560(50)	60(40)
H(71A)	3963	1948	8195	51	H(5AN)	4478	5170	500	48
H(71B)	4747	1463	7924	51	H(5BN)	3902	5486	-88	48
H(72A)	3886	887	8872	52	H(5CN)	3441	5111	522	48
H(72B)	2934	1086	8454	52	H(6AN)	4250(90)	8910(50)	440(70)	80(40)
H(73A)	11660	870	6952	36	H(6BN)	4160(90)	9520(70)	960(50)	70(40)
H(73B)	10559	743	7006	36	H(6CN)	5030(110)	9510(150)	550(150)	250(140)
H(1AN)	6220(60)	2460(50)	5310(50)	40(30)	H(7AN)	4360(70)	6100(60)	3590(50)	50(30)
H(1BN)	5080(90)	2320(70)	5690(60)	90(50)	H(7BN)	4540(80)	6430(60)	4100(50)	60(40)
H(1CN)	5220(80)	2860(60)	4780(40)	60(40)	H(7CN)	5230(110)	5840(60)	3880(90)	120(70)

Tabelle 63: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	26(1)	19(1)	21(1)	-7(1)	-2(1)	0(1)
As(2)	24(1)	21(1)	26(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
As(3)	23(1)	19(1)	20(1)	-4(1)	-3(1)	-1(1)
As(4)	20(1)	30(1)	26(1)	-5(1)	-2(1)	1(1)

As(5)	25(1)	27(1)	22(1)	-8(1)	2(1)	-1(1)
As(6)	29(1)	18(1)	25(1)	-8(1)	-3(1)	0(1)
As(7)	28(1)	25(1)	25(1)	-8(1)	-6(1)	-5(1)
As(8)	23(1)	20(1)	22(1)	-10(1)	0(1)	-2(1)
As(9)	21(1)	19(1)	25(1)	-3(1)	0(1)	-4(1)
As(10)	22(1)	22(1)	20(1)	-4(1)	-3(1)	-2(1)
As(11)	17(1)	23(1)	23(1)	-6(1)	2(1)	0(1)
As(12)	20(1)	26(1)	19(1)	-8(1)	2(1)	-1(1)
As(13)	22(1)	18(1)	25(1)	-8(1)	-1(1)	0(1)
As(14)	22(1)	22(1)	23(1)	-9(1)	-3(1)	-3(1)
K(1)	25(1)	26(1)	30(1)	-7(1)	-3(1)	-3(1)
K(2)	22(1)	27(1)	26(1)	-9(1)	-2(1)	-3(1)
K(3)	25(1)	29(1)	52(1)	-22(1)	-2(1)	-3(1)
K(4)	22(1)	22(1)	24(1)	-8(1)	2(1)	-3(1)
K(5)	23(1)	24(1)	25(1)	-8(1)	-2(1)	-2(1)
K(6)	24(1)	26(1)	26(1)	-7(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	34(3)	33(4)	27(4)	-4(3)	0(3)	-7(3)
O(2)	27(3)	31(4)	36(4)	-7(3)	-9(3)	-1(3)
O(3)	34(4)	31(4)	47(4)	-16(4)	-4(3)	3(3)
O(4)	27(3)	35(4)	36(4)	-9(3)	3(3)	-3(3)
O(5)	26(3)	38(4)	37(4)	-12(3)	-8(3)	-3(3)
O(6)	33(4)	27(4)	46(4)	-12(3)	-4(3)	-2(3)
O(7)	26(3)	41(4)	33(4)	-17(3)	-6(3)	0(3)
O(8)	36(4)	27(4)	37(4)	-16(3)	-8(3)	6(3)
O(9)	25(3)	32(4)	30(4)	-16(3)	-1(3)	1(3)
O(10)	37(4)	31(4)	28(4)	-14(3)	-8(3)	-6(3)
O(11)	33(3)	31(4)	31(4)	-2(3)	-2(3)	-4(3)
O(12)	34(4)	38(4)	30(4)	-6(3)	7(3)	-5(3)
O(13)	28(3)	25(4)	36(4)	-9(3)	6(3)	-2(3)
O(14)	36(4)	41(4)	31(4)	-17(3)	6(3)	-6(3)
O(15)	28(3)	37(4)	34(4)	-17(3)	0(3)	-7(3)
O(16)	35(4)	27(4)	32(4)	-11(3)	-2(3)	0(3)
O(17)	33(3)	28(4)	27(3)	-1(3)	2(3)	1(3)
O(18)	34(4)	36(4)	41(4)	-15(4)	8(3)	-9(3)
O(19)	35(3)	23(4)	29(4)	-9(3)	-6(3)	1(3)
O(20)	28(3)	29(4)	29(3)	-10(3)	2(3)	-5(3)
O(21)	27(3)	31(4)	33(4)	-18(3)	-5(3)	-3(3)
O(22)	24(3)	28(4)	27(3)	-12(3)	2(2)	-1(3)
O(23)	27(3)	33(4)	31(4)	-20(3)	1(3)	-1(3)
O(24)	27(3)	23(4)	33(4)	-8(3)	-2(3)	-6(3)
O(25)	29(3)	35(4)	32(4)	-9(3)	-1(3)	-5(3)
O(26)	38(4)	39(4)	31(4)	-15(3)	7(3)	-3(3)
O(27)	29(3)	36(4)	42(4)	-14(4)	1(3)	-8(3)
O(28)	20(3)	29(4)	40(4)	-12(3)	-3(3)	0(3)
O(29)	28(3)	32(4)	25(3)	-6(3)	5(3)	-5(3)
O(30)	29(3)	32(4)	31(4)	-12(3)	1(3)	-12(3)
O(31)	23(3)	36(4)	31(4)	-5(3)	-3(3)	5(3)
O(32)	24(3)	25(4)	38(4)	-7(3)	4(3)	0(3)
O(33)	32(3)	43(4)	23(3)	-3(3)	0(3)	-5(3)
O(34)	26(3)	45(5)	43(4)	-10(4)	-7(3)	-7(3)
O(35)	47(4)	38(5)	47(5)	-15(4)	-13(3)	4(3)
O(36)	45(4)	46(5)	26(4)	-13(4)	7(3)	1(3)

C(1)	20(4)	39(6)	33(5)	-8(5)	3(4)	-5(4)
C(2)	35(5)	33(6)	39(6)	-18(5)	17(4)	-14(4)
C(3)	57(7)	26(6)	32(6)	-10(5)	-10(5)	-12(5)
C(4)	41(5)	39(6)	29(5)	-16(5)	3(4)	-8(4)
C(5)	34(5)	42(7)	48(6)	-32(6)	-10(5)	-4(5)
C(6)	40(5)	36(6)	28(5)	-6(5)	6(4)	-3(4)
C(7)	50(6)	26(5)	30(5)	-14(5)	-9(4)	0(4)
C(8)	26(4)	28(5)	27(5)	-1(4)	6(4)	7(4)
C(9)	27(5)	30(6)	35(6)	-4(5)	-2(4)	-10(4)
C(10)	37(6)	64(8)	24(5)	-13(5)	-2(4)	24(5)
C(11)	40(5)	39(6)	26(5)	-18(5)	-15(4)	16(5)
C(12)	27(5)	34(6)	58(7)	-29(6)	-1(4)	-3(4)
C(13)	38(6)	30(6)	65(8)	-20(6)	2(5)	-10(5)
C(14)	28(5)	30(6)	53(7)	-1(5)	1(5)	-7(4)
C(15)	64(7)	33(6)	31(6)	-12(5)	-16(5)	-10(5)
C(16)	30(5)	36(6)	35(6)	-5(5)	-12(4)	0(4)
C(17)	35(5)	26(5)	46(6)	1(5)	-24(5)	-2(4)
C(18)	33(5)	39(6)	22(5)	-5(5)	3(4)	9(4)
C(19)	30(5)	51(7)	32(6)	-14(5)	3(4)	2(5)
C(20)	28(5)	44(7)	37(6)	-5(5)	2(4)	-1(4)
C(21)	26(5)	47(7)	35(6)	-16(5)	-8(4)	-5(4)
C(22)	27(5)	55(7)	36(6)	-1(6)	1(4)	-11(5)
C(23)	32(5)	36(6)	28(5)	-3(5)	-1(4)	-5(4)
C(24)	37(5)	43(7)	51(7)	-30(6)	5(5)	-15(5)
C(25)	52(6)	36(6)	36(6)	6(5)	-4(5)	-15(5)
C(26)	35(5)	24(5)	43(6)	-5(5)	-12(4)	-5(4)
C(27)	29(5)	53(7)	53(7)	-29(6)	-5(5)	-7(5)
C(28)	36(5)	52(7)	32(6)	-24(5)	-15(4)	21(5)
C(29)	36(5)	29(6)	57(7)	-15(6)	7(5)	9(4)
C(30)	30(5)	35(6)	32(5)	-10(5)	10(4)	-5(4)
C(31)	56(6)	28(6)	26(5)	-11(5)	-7(4)	5(5)
C(32)	38(6)	47(7)	37(6)	-16(5)	0(4)	15(5)
C(33)	46(6)	36(6)	36(6)	-16(5)	1(5)	5(5)
C(34)	41(6)	37(6)	41(6)	-16(5)	-6(5)	-3(5)
C(35)	27(5)	38(6)	42(6)	-8(5)	6(4)	7(4)
C(36)	32(5)	25(5)	54(7)	-9(5)	-7(5)	-11(4)
C(37)	17(4)	25(5)	35(5)	-12(4)	7(4)	-3(3)
C(39)	22(4)	21(5)	42(6)	-15(5)	7(4)	-4(4)
C(40)	20(4)	40(6)	40(6)	3(5)	11(4)	3(4)
C(41)	30(5)	29(6)	30(5)	10(5)	-4(4)	-10(4)
C(42)	35(5)	32(6)	63(8)	-26(6)	1(5)	-7(4)
C(43)	34(5)	23(5)	23(5)	3(4)	-4(4)	-4(4)
C(44)	28(5)	37(6)	26(5)	-9(5)	4(4)	-2(4)
C(45)	26(4)	33(6)	27(5)	-13(4)	1(4)	0(4)
C(46)	39(5)	39(6)	26(5)	2(5)	3(4)	-7(5)
C(47)	24(5)	58(7)	23(5)	-2(5)	8(4)	-13(4)
C(48)	24(5)	46(7)	41(6)	1(5)	8(4)	2(4)
C(49)	20(4)	39(6)	29(5)	-21(5)	-2(4)	1(4)
C(50)	34(5)	40(6)	34(6)	5(5)	12(4)	17(5)
C(51)	35(5)	25(5)	25(5)	-15(4)	7(4)	-8(4)
C(52)	42(5)	28(5)	33(5)	-23(5)	-1(4)	-4(4)
C(53)	30(5)	38(6)	30(5)	6(5)	-4(4)	-11(4)

C(54)	42(5)	21(5)	37(6)	-7(5)	-4(4)	-8(4)
C(55)	35(5)	38(6)	23(5)	-8(5)	-8(4)	-7(4)
C(56)	38(5)	24(5)	29(5)	-10(4)	3(4)	-12(4)
C(57)	59(7)	40(7)	32(6)	-12(5)	-10(5)	8(5)
C(58)	26(5)	28(5)	38(6)	-9(5)	-1(4)	-8(4)
C(59)	33(5)	21(5)	60(7)	-14(5)	3(5)	-4(4)
C(60)	44(6)	38(7)	60(8)	-9(6)	-27(5)	-6(5)
C(61)	33(5)	29(6)	56(7)	-8(5)	-15(5)	2(4)
C(62)	24(4)	20(5)	34(5)	-8(4)	-7(4)	5(3)
C(63)	36(5)	36(6)	27(5)	-13(5)	-1(4)	-8(4)
C(64)	39(6)	49(7)	64(8)	-6(6)	-29(5)	-8(5)
C(65)	35(5)	25(5)	47(6)	-3(5)	-4(4)	-8(4)
C(66)	31(5)	36(6)	34(6)	-13(5)	-13(4)	10(4)
C(67)	35(5)	22(5)	42(6)	-8(5)	-3(4)	2(4)
C(68)	21(5)	37(6)	66(8)	1(6)	-2(5)	-1(4)
C(69)	28(5)	53(7)	35(6)	-16(6)	-3(4)	13(5)
C(70)	78(8)	46(7)	27(6)	-15(6)	5(5)	22(6)
C(71)	53(6)	45(7)	41(6)	-30(6)	5(5)	-11(5)
C(72)	49(6)	53(7)	36(6)	-26(6)	6(5)	-2(5)
C(73)	39(5)	29(5)	24(5)	-12(4)	-10(4)	3(4)
N(1)	40(5)	25(5)	41(5)	-9(4)	-1(4)	-3(4)
N(2)	29(5)	41(6)	47(6)	-12(5)	-3(4)	1(4)
N(3)	34(5)	54(7)	49(6)	2(5)	3(4)	-7(4)
N(4)	49(6)	36(6)	49(6)	-12(5)	19(5)	-14(4)
N(5)	35(4)	27(5)	35(5)	-7(4)	-2(3)	-6(3)
N(6)	59(6)	48(7)	66(7)	-17(6)	19(5)	-8(5)
N(7)	39(6)	71(9)	72(8)	-33(7)	-5(5)	12(5)

Tabelle 64: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$

5.1.4 $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	8278(1)	8483(1)	888(1)	23(1)	H(6A)	12813	12718	2850	37
As(2)	9613(1)	9005(1)	2339(1)	22(1)	H(6B)	11984	11718	3051	37
As(3)	5974(1)	8130(1)	949(1)	21(1)	H(3A)	14038	11711	4029	36
As(4)	8465(1)	10351(1)	729(1)	26(1)	H(3B)	14152	11362	3101	36
As(5)	8546(1)	10468(1)	2940(1)	21(1)	H(1A)	16567	11985	3640	33
As(6)	6104(1)	9874(1)	2022(1)	19(1)	H(1B)	16467	12321	4571	33
As(7)	7816(1)	11388(1)	1884(1)	23(1)	H(2A)	12473	15998	6041	33
K(1)	15000	15000	5000	20(1)	H(2B)	11508	16602	5518	33
K(2)	6807(1)	7341(1)	2651(1)	20(1)	H(18A)	4113	8982	2888	46
K(3)	5000	10000	0	33(1)	H(18B)	3340	9118	3581	46
K(4)	11748(1)	10052(1)	1307(1)	31(1)	H(7A)	2863	7050	3195	44
O(1)	12419(2)	15538(2)	4847(1)	23(1)	H(7B)	2122	7469	2457	44
O(2)	12608(2)	13242(2)	3995(1)	24(1)	H(8A)	2054	5658	1508	44
O(3)	15196(2)	12945(2)	3844(1)	24(1)	H(8B)	2972	5203	2170	44
O(4)	5067(3)	8556(2)	3857(2)	34(1)	H(14A)	3131	4382	799	43
O(5)	3738(2)	6827(2)	2291(2)	30(1)	H(14B)	3812	5650	865	43
O(6)	4998(2)	5016(2)	1628(1)	29(1)	H(16A)	6013	5114	820	45
O(7)	7858(3)	5317(2)	2139(2)	28(1)	H(16B)	5155	3838	611	45
O(8)	9160(2)	6789(2)	3822(2)	31(1)	H(12A)	6707	3746	1837	44

O(9)	7931(3)	8713(2)	4366(1)	32(1)	H(12B)	7446	3855	1161	44
C(1)	11305(3)	14567(3)	4518(2)	23(1)	H(10A)	9567	4721	2317	41
C(2)	11436(3)	13696(3)	3748(2)	27(1)	H(10B)	8758	4638	2966	41
C(3)	12770(4)	12386(3)	3287(2)	31(1)	H(17A)	10763	6175	3589	43
C(4)	14062(4)	12000(3)	3568(2)	30(1)	H(17B)	10091	6790	2960	43
C(5)	16461(4)	12612(3)	4108(2)	28(1)	H(15A)	10117	8397	4044	50
C(6)	12387(4)	16357(3)	5608(2)	27(1)	H(15B)	10762	7876	4741	50
C(7)	3860(4)	8630(3)	3277(2)	39(1)	H(13A)	8743	7971	5167	50
C(8)	3017(4)	7441(4)	2805(2)	37(1)	H(13B)	9626	9219	5330	50
C(9)	3001(4)	5661(3)	1802(2)	36(1)	H(11A)	7857	10193	5191	48
C(10)	3692(4)	5145(3)	1190(2)	36(1)	H(11B)	6930	9074	5206	48
C(11)	5738(4)	4545(3)	1068(2)	38(1)	H(9A)	5623	10211	4572	44
C(12)	6974(4)	4260(3)	1546(2)	37(1)	H(9B)	6309	9884	3838	44
C(13)	9036(4)	5125(3)	2661(2)	34(1)	H(1AN)	14360(90)	11880(70)	1690(50)	120(30)
C(14)	9889(4)	6277(4)	3267(2)	36(1)	H(1BN)	13950(60)	12860(60)	1680(40)	74(18)
C(15)	9896(4)	7924(3)	4373(3)	42(1)	H(1CN)	13510(60)	11810(50)	940(40)	74(18)
C(16)	9064(5)	8487(3)	4892(2)	41(1)	H(2AN)	15440(50)	16410(40)	3820(30)	38(15)
C(17)	7233(5)	9438(3)	4837(2)	40(1)	H(2BN)	16620(80)	16200(60)	3900(40)	100(20)
C(18)	6028(4)	9617(3)	4257(2)	36(1)	H(2CN)	15440(60)	15600(50)	3230(40)	69(17)
N(1)	13769(5)	12034(4)	1482(2)	42(1)	H(3AN)	9200(80)	5740(70)	1090(50)	80(30)
N(2)	15703(4)	15953(3)	3804(2)	35(1)	H(3BN)	9170(90)	6210(80)	670(50)	120(30)
N(3)	9486(4)	5704(5)	799(3)	50(1)	H(3CN)	9420(120)	5300(110)	310(80)	210(60)
N(4)	12259(4)	7819(3)	801(2)	42(1)	H(4AN)	11591	7310	839	120(30)
N(5)	10754(7)	13169(5)	1118(4)	79(2)	H(4BN)	13078	7813	1137	190(50)
H(4A)	10440	14823	4375	28	H(4CN)	12272	7611	264	190(50)
H(4B)	11289	14206	4943	28	H(5AN)	10140(50)	12710(50)	1100(30)	59(17)
H(5A)	10610	13064	3482	32	H(5BN)	10830(60)	12810(50)	630(30)	64(16)
H(5B)	11539	14071	3341	32	H(5CN)	10960(70)	13710(50)	1400(40)	90(20)

Tabelle 65: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	28(1)	24(1)	21(1)	8(1)	12(1)	11(1)
As(2)	17(1)	28(1)	26(1)	15(1)	7(1)	8(1)
As(3)	22(1)	18(1)	19(1)	5(1)	1(1)	-1(1)
As(4)	26(1)	34(1)	27(1)	20(1)	12(1)	8(1)
As(5)	20(1)	23(1)	15(1)	4(1)	1(1)	2(1)
As(6)	16(1)	24(1)	19(1)	7(1)	7(1)	6(1)
As(7)	24(1)	16(1)	27(1)	7(1)	4(1)	3(1)
K(1)	17(1)	18(1)	24(1)	5(1)	8(1)	5(1)
K(2)	21(1)	20(1)	20(1)	7(1)	6(1)	4(1)
K(3)	31(1)	35(1)	30(1)	15(1)	-2(1)	9(1)
K(4)	27(1)	37(1)	28(1)	11(1)	9(1)	3(1)
O(1)	19(1)	22(1)	28(1)	6(1)	13(1)	5(1)
O(2)	20(1)	24(1)	23(1)	2(1)	7(1)	7(1)
O(3)	21(1)	19(1)	34(1)	7(1)	12(1)	5(1)
O(4)	42(2)	21(1)	41(1)	9(1)	18(1)	5(1)
O(5)	17(1)	32(1)	41(1)	11(1)	12(1)	5(1)
O(6)	30(1)	28(1)	23(1)	5(1)	1(1)	8(1)
O(7)	31(1)	25(1)	35(1)	14(1)	13(1)	14(1)
O(8)	22(1)	31(1)	38(1)	17(1)	4(1)	0(1)
O(9)	43(2)	30(1)	16(1)	6(1)	4(1)	1(1)

C(1)	15(2)	28(2)	29(2)	10(1)	9(1)	8(2)
C(2)	18(2)	34(2)	24(2)	7(1)	3(1)	6(2)
C(3)	27(2)	29(2)	24(2)	-7(1)	9(1)	-1(2)
C(4)	30(2)	17(2)	37(2)	-1(1)	15(2)	0(2)
C(5)	25(2)	19(2)	40(2)	7(1)	15(1)	11(2)
C(6)	24(2)	28(2)	36(2)	10(1)	18(1)	13(2)
C(7)	45(2)	41(2)	49(2)	22(2)	31(2)	27(2)
C(8)	24(2)	53(2)	48(2)	28(2)	21(2)	19(2)
C(9)	18(2)	35(2)	49(2)	18(2)	1(2)	-4(2)
C(10)	27(2)	29(2)	35(2)	8(2)	-9(2)	-4(2)
C(11)	48(2)	28(2)	24(2)	-4(1)	7(2)	6(2)
C(12)	50(2)	23(2)	41(2)	7(2)	20(2)	17(2)
C(13)	32(2)	42(2)	47(2)	28(2)	22(2)	24(2)
C(14)	18(2)	49(2)	56(2)	38(2)	14(2)	12(2)
C(15)	25(2)	39(2)	50(2)	26(2)	-13(2)	-10(2)
C(16)	56(3)	30(2)	21(2)	10(1)	-9(2)	-7(2)
C(17)	58(3)	28(2)	26(2)	-3(1)	25(2)	-11(2)
C(18)	54(3)	21(2)	40(2)	7(2)	32(2)	6(2)
N(1)	49(2)	40(2)	36(2)	12(2)	13(2)	7(2)
N(2)	35(2)	33(2)	37(2)	19(2)	7(1)	6(2)
N(3)	43(2)	70(3)	42(2)	19(2)	16(2)	30(2)
N(4)	35(2)	45(2)	48(2)	20(2)	14(2)	10(2)
N(5)	105(5)	34(2)	97(4)	0(3)	72(4)	-11(3)

Tabelle 66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

5.1.5 $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	-1118(1)	4528(1)	1215(1)	19	C(31)	-3068(2)	2325(3)	4088(2)	36
O(1)	-356(1)	4419(1)	1739(1)	22	C(32)	-3108(2)	1479(3)	4766(2)	45
O(2)	-1609(1)	5197(2)	1729(1)	24	C(33)	-3927(3)	1270(3)	3761(2)	52
O(3)	-275(1)	5000(2)	1027(1)	23	C(34)	-4743(3)	1326(4)	3770(2)	57
O(4)	-1609(1)	5449(1)	936(1)	24	C(35)	-5146(3)	1681(3)	3885(2)	53
O(5)	-1259(1)	3763(2)	576(1)	30	C(36)	-4084(2)	1307(3)	5419(2)	45
O(6)	-1581(1)	3499(2)	1320(1)	28	K(3)	-3804(1)	2341(1)	2364(1)	20
N(1)	-1282(1)	4118(2)	2015(1)	21	O(13)	-4319(1)	1395(1)	2510(1)	25
N(2)	-960(1)	4899(2)	408(1)	20	O(14)	-3401(1)	2991(1)	2942(1)	25
C(1)	-1360(2)	5237(2)	297(2)	26	O(15)	-4192(1)	2536(2)	1611(1)	25
C(2)	-1498(2)	3241(2)	1684(2)	28	O(16)	-3224(1)	2662(2)	1745(1)	25
C(3)	-143(2)	4994(2)	630(2)	26	O(17)	-4351(1)	3141(2)	2773(1)	24
C(4)	-1486(2)	4562(2)	2250(1)	24	O(18)	-3330(1)	1311(1)	2494(1)	22
C(5)	-913(2)	4421(2)	153(2)	26	N(5)	-4844(1)	2382(2)	2250(1)	21
C(6)	-1912(2)	5602(2)	1567(2)	26	N(6)	-2764(1)	2317(2)	2466(1)	22
C(7)	-455(2)	4353(2)	2136(1)	22	C(37)	-2553(2)	2619(2)	2146(2)	27
C(8)	116(2)	4866(2)	1265(2)	24	C(38)	-4970(2)	2422(2)	1838(2)	25
C(9)	-528(2)	5228(2)	390(2)	25	C(39)	-4746(2)	1361(2)	2306(2)	24
C(10)	-1600(2)	3646(2)	2003(2)	28	C(40)	-3892(2)	2829(2)	1356(2)	28
C(11)	-27(2)	4856(2)	1678(2)	26	C(41)	-3420(2)	2570(2)	1372(2)	29
C(12)	-1680(2)	5862(2)	1223(2)	26	C(42)	-4645(2)	2782(2)	1609(2)	28
C(13)	-1475(2)	5688(2)	577(2)	25	C(43)	-2591(2)	1744(2)	2469(2)	25
C(14)	-1286(2)	3991(2)	197(2)	29	C(44)	-3627(2)	937(2)	2698(2)	26

C(15)	-1835(2)	4906(2)	2034(2)	27	C(45)	-2895(2)	1352(2)	2688(2)	26
C(16)	-839(2)	3937(2)	2188(2)	24	C(46)	-4812(2)	2958(2)	2843(2)	26
C(17)	-1628(2)	3379(2)	639(2)	37	C(47)	-5033(2)	1863(2)	2409(2)	25
C(18)	-1556(2)	3098(2)	1016(2)	37	C(48)	-4142(2)	3324(2)	3126(2)	25
K(2)	-4241(1)	2146(1)	4539(1)	23	C(49)	-5043(2)	2857(2)	2459(2)	27
O(7)	-3632(1)	2998(2)	4287(1)	27	C(50)	-2654(2)	2584(2)	2837(2)	27
O(8)	-4513(1)	3279(2)	4595(1)	25	C(51)	-4072(2)	884(2)	2484(2)	25
O(9)	-5124(1)	1770(2)	4291(1)	35	C(52)	-3652(2)	3477(2)	3052(2)	24
O(10)	-3570(1)	1452(2)	4905(1)	38	C(53)	-2753(2)	2480(3)	1758(2)	32
O(11)	-4323(2)	1629(2)	3830(1)	39	C(54)	-2919(2)	3115(2)	2908(2)	31
O(12)	-4319(1)	1811(2)	5337(1)	35	K(4)	-1201(1)	233(1)	1258(1)	21
N(3)	-5103(2)	2453(2)	4986(1)	29	O(19)	-1447(1)	-759(2)	1662(1)	27
N(4)	-3367(2)	1837(2)	4128(2)	32	O(20)	-1507(1)	1360(2)	1237(1)	32
C(19)	-4782(2)	3408(2)	4932(2)	28	O(21)	-861(1)	173(2)	505(1)	29
C(20)	-5207(2)	3053(2)	4939(2)	33	O(22)	-264(1)	47(2)	1138(1)	26
C(21)	-3322(2)	2848(2)	3980(2)	31	O(23)	-2089(1)	-290(1)	1144(1)	26
C(22)	-3500(2)	1622(3)	3747(2)	42	O(24)	-1086(1)	931(2)	1899(1)	30
C(23)	-4787(2)	1785(2)	5467(2)	35	N(7)	-623(2)	-132(2)	1924(1)	26
C(24)	-4149(2)	3669(2)	4544(2)	26	N(8)	-1804(2)	595(2)	618(1)	25
C(25)	-3590(2)	1373(3)	5306(2)	44	C(55)	-711(2)	219(2)	2263(2)	29
C(26)	-5012(2)	2339(2)	5400(2)	35	C(56)	-2279(2)	391(2)	664(2)	27
C(27)	-5515(2)	2076(3)	4423(2)	40	C(57)	-1609(2)	380(3)	249(2)	33
C(28)	-3856(2)	3509(2)	4202(2)	28	C(58)	-2309(2)	-212(2)	778(2)	26
C(29)	-5498(2)	2127(3)	4854(2)	39	C(59)	-1245(2)	-832(2)	2035(2)	30
C(30)	-3122(2)	1394(3)	4336(2)	46	C(60)	-1584(2)	1595(3)	1612(2)	39
C(61)	-2122(2)	-845(2)	1271(2)	29	H(8A)	362	5145	1227	41
C(62)	-727(2)	827(2)	2171(2)	32	H(8B)	240	4501	1190	14
C(63)	-1824(2)	1205(3)	609(2)	39	H(9A)	-594	5608	478	28
C(64)	-1100(2)	474(3)	207(2)	37	H(9B)	-426	5249	119	27
C(65)	-374(2)	272(3)	474(2)	37	H(10A)	-1917	3786	1972	37
C(66)	-127(2)	-89(3)	1812(2)	31	H(10B)	-1585	3450	2253	28
C(67)	-28(2)	-299(2)	1411(2)	32	H(11A)	246	4796	1843	33
C(68)	-732(2)	-715(2)	2011(2)	32	H(11B)	-166	5214	1748	33
C(69)	-1928(2)	-893(2)	1669(2)	29	H(12A)	-1875	6161	1118	27
C(70)	-1897(2)	1466(3)	992(2)	43	H(12B)	-1381	6023	1300	40
C(71)	-129(2)	-99(3)	756(2)	38	H(13A)	-1203	5929	615	32
C(72)	-1167(2)	1512(2)	1858(2)	38	H(13B)	-1729	5917	474	52
As(1)	-1459(1)	765(1)	3137(1)	24	H(14A)	-1592	4161	157	14
As(2)	-792(1)	1236(1)	3393(1)	24	H(14B)	-1244	3696	3	64
As(3)	-2081(1)	1177(1)	3500(1)	22	H(15A)	-2077	4664	1926	13
As(4)	-1375(1)	-122(1)	3451(1)	24	H(15B)	-1981	5172	2211	61
As(5)	-920(1)	1103(1)	4055(1)	21	H(16A)	-746	3583	2068	31
As(6)	-1783(1)	1054(1)	4127(1)	21	H(16B)	-886	3870	2466	38
As(7)	-1320(1)	174(1)	4093(1)	22	H(17A)	-1635	3102	429	46
As(8)	-1462(1)	3835(1)	4275(1)	31	H(17B)	-1926	3577	640	15
As(9)	-2087(1)	3522(1)	3860(1)	28	H(18A)	-1794	2812	1054	33
As(10)	-798(1)	3433(1)	3969(1)	33	H(18B)	-1251	2916	1019	35
As(11)	-1379(1)	4780(1)	4072(1)	25	H(19A)	-4871	3803	4927	27
As(12)	-1780(1)	3779(1)	3262(1)	27	H(19B)	-4597	3342	5166	21
As(13)	-921(1)	3727(1)	3335(1)	30	H(20A)	-5406	3174	5154	69
As(14)	-1322(1)	4654(1)	3401(1)	26	H(20B)	-5379	3108	4697	24
K(5)	-1453(1)	2351(1)	3703(1)	26	H(21A)	-3099	3150	3936	23

K(6)	-2505(1)	-130(1)	3742(1)	30	H(21B)	-3498	2789	3740	54
N(9)	-1309(2)	2408(2)	2723(2)	43	H(22A)	-3243	1400	3641	41
N(10)	-2619(2)	4663(3)	2768(2)	65	H(22B)	-3553	1935	3570	14
N(11)	-2455(3)	109(4)	4741(2)	90	H(23A)	-4795	1693	5745	25
N(12)	-1921(3)	2450(3)	4716(2)	54	H(23B)	-4955	1494	5325	31
N(13)	-3654(2)	2138(3)	454(3)	59	H(24A)	-3956	3681	4779	29
N(14)	-2540(2)	2550(3)	553(2)	54	H(24B)	-4280	4041	4503	19
N(15)	-320(2)	3391(2)	1132(2)	45	H(25A)	-3454	1694	5440	34
N(16)	-2064(2)	522(3)	2130(2)	53	H(25B)	-3413	1040	5378	70
N(17)	-4553(2)	1446(3)	1018(2)	41	H(26A)	-5307	2352	5542	40
N(18)	-2807(4)	3585(6)	4826(3)	121	H(26B)	-4811	2632	5504	22
H(1A)	-1631	4993	269	25	H(27A)	-5802	1885	4345	36
H(1B)	-1299	5404	42	36	H(27B)	-5515	2448	4305	38
H(2A)	-1173	3121	1700	47	H(28A)	-4051	3468	3971	44
H(2B)	-1696	2912	1711	28	H(28B)	-3624	3798	4151	24
H(3A)	-77	4611	548	30	H(29A)	-5785	2303	4945	64
H(3B)	139	5216	593	45	H(29B)	-5481	1754	4969	51
H(4A)	-1237	4806	2343	12	H(30A)	-2803	1372	4238	172
H(4B)	-1637	4396	2477	18	H(30B)	-3274	1038	4281	44
H(5A)	-612	4245	202	31	H(31A)	-2834	2248	3888	21
H(5B)	-913	4553	-116	26	H(31B)	-2905	2387	4334	41
H(6A)	-1983	5888	1761	43	H(32A)	-2918	1189	4888	86
H(6B)	-2204	5426	1487	26	H(32B)	-2971	1842	4827	72
H(7A)	-548	4711	2248	28	H(33A)	-3966	1070	3515	79
H(7B)	-176	4224	2273	61	H(33B)	-3901	995	3971	51
H(34A)	-4740	984	3925	59	H(60A)	-1853	1417	1734	46
H(34B)	-4771	1221	3495	163	H(60B)	-1649	1995	1587	57
H(35A)	-5133	2038	3748	75	H(61A)	-1950	-1088	1094	13
H(35B)	-5438	1495	3818	47	H(61B)	-2448	-963	1271	43
H(36A)	-4226	1000	5273	42	H(62A)	-785	1040	2409	61
H(36B)	-4107	1221	5696	68	H(62B)	-428	947	2063	25
H(37A)	-2219	2538	2142	45	H(63A)	-2076	1319	435	63
H(37B)	-2590	3019	2192	35	H(63B)	-1532	1346	499	38
H(38A)	-5286	2573	1816	57	H(64A)	-997	346	-48	46
H(38B)	-4972	2047	1725	11	H(64B)	-1032	872	230	53
H(39A)	-4912	1020	2379	35	H(65A)	-305	663	533	36
H(39B)	-4689	1352	2026	19	H(65B)	-268	192	210	42
H(40A)	-3873	3221	1434	33	H(66A)	61	-301	1997	57
H(40B)	-4013	2812	1091	29	H(66B)	-31	302	1828	39
H(41A)	-3444	2169	1321	47	H(67A)	308	-289	1362	47
H(41B)	-3221	2735	1172	26	H(67B)	-134	-685	1386	65
H(42A)	-4757	2818	1342	30	H(68A)	-587	-816	2258	44
H(42B)	-4632	3155	1724	41	H(68B)	-596	-951	1809	43
H(43A)	-2279	1739	2585	59	H(69A)	-2091	-638	1845	40
H(43B)	-2562	1613	2200	34	H(69B)	-1970	-1273	1766	80
H(44A)	-3685	1078	2960	52	H(70A)	-1938	1869	961	76
H(44B)	-3478	571	2719	35	H(70B)	-2179	1315	1112	59
H(45A)	-2749	984	2702	48	H(71A)	-209	-489	704	35
H(45B)	-2942	1488	2953	47	H(71B)	208	-57	727	40
H(46A)	-4983	3241	2989	16	H(72A)	-897	1691	1738	63
H(46B)	-4808	2613	2995	12	H(72B)	-1217	1681	2114	49
H(47A)	-5350	1810	2310	51	H(9C)	-1261	2764	2650	65

H(47B)	-5052	1895	2692	27	H(9D)	-1565	2276	2605	65
H(48A)	-4156	3027	3320	49	H(9E)	-1061	2200	2655	65
H(48B)	-4311	3648	3227	30	H(10C)	-2504	4958	2639	97
H(49A)	-5375	2791	2502	34	H(10D)	-2922	4622	2711	97
H(49B)	-5012	3192	2298	22	H(10E)	-2463	4353	2698	97
H(50A)	-2320	2666	2844	19	H(11C)	-2263	397	4789	135
H(50B)	-2721	2322	3048	30	H(11D)	-2347	-199	4861	135
H(51A)	-4011	795	2211	28	H(11E)	-2741	189	4830	135
H(51B)	-4259	583	2596	16	H(12C)	-1660(40)	2430(40)	4750(30)	78
H(52A)	-3635	3756	2845	30	H(12D)	-1980(30)	2650(40)	4590(30)	69
H(52B)	-3515	3638	3287	66	H(12E)	-1900(40)	2080(50)	4610(30)	102
H(53A)	-2574	2666	1553	25	H(13C)	-3570(30)	2090(40)	200(20)	61
H(53B)	-2738	2077	1714	47	H(13D)	-3800(40)	2440(40)	360(30)	106
H(54A)	-2808	3292	3147	42	H(13E)	-3890(30)	1820(40)	460(30)	91
H(54B)	-2869	3374	2692	17	H(14C)	-2780(30)	2280(30)	530(20)	55
H(55A)	-467	153	2456	54	H(14D)	-2370(20)	2460(30)	300(20)	42
H(55B)	-1008	109	2380	50	H(14E)	-2680(70)	2830(80)	460(60)	213
H(56A)	-2446	443	418	10	H(15C)	-260(30)	3700(30)	1300(20)	50
H(56B)	-2436	615	862	55	H(15D)	0(30)	3400(40)	980(30)	78
H(57A)	-1769	560	32	48	H(15E)	-530(30)	3480(30)	940(30)	60
H(57B)	-1671	-21	233	46	H(16C)	-1780(40)	540(70)	1940(40)	175
H(58A)	-2636	-325	794	27	H(16D)	-2100(40)	120(40)	2220(30)	113
H(58B)	-2157	-444	581	29	H(16E)	-1890(60)	750(60)	2350(40)	200
H(59A)	-1296	-1215	2124	33	H(17C)	-4430(40)	1600(40)	1170(30)	89
H(59B)	-1391	-578	2221	27	H(17D)	-4570(40)	1100(50)	1080(30)	106
H(17E)	-4840(40)	1520(40)	1000(30)	78	H(18D)	-2848(19)	3830(20)	4733(16)	10
H(18C)	-2620(40)	3330(50)	4900(40)	105	H(18E)	-3030(70)	3290(90)	4630(60)	241

Tabelle 67: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	18(1)	22(1)	17(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	22(2)	28(2)	18(2)	-2(1)	1(1)	-4(1)
O(2)	24(2)	29(2)	18(2)	3(1)	2(1)	7(2)
O(3)	17(2)	34(2)	17(2)	0(2)	1(1)	-1(1)
O(4)	29(2)	21(2)	20(2)	3(1)	2(2)	1(1)
O(5)	39(2)	32(2)	19(2)	-1(2)	0(2)	-14(2)
O(6)	38(2)	25(2)	22(2)	1(2)	2(2)	-8(2)
N(1)	21(2)	25(2)	16(2)	1(2)	1(2)	0(2)
N(2)	21(2)	25(2)	15(2)	2(2)	1(2)	-3(2)
C(1)	25(3)	32(3)	21(3)	6(2)	-1(2)	-3(2)
C(2)	34(3)	26(3)	24(3)	3(2)	6(2)	-9(2)
C(3)	21(2)	37(3)	20(3)	-1(2)	5(2)	-1(2)
C(4)	26(2)	31(3)	15(2)	0(2)	2(2)	3(2)
C(5)	32(3)	31(3)	16(2)	-5(2)	2(2)	-2(2)
C(6)	30(3)	30(3)	19(3)	1(2)	1(2)	14(2)
C(7)	22(2)	32(3)	13(2)	-3(2)	-2(2)	4(2)
C(8)	11(2)	33(3)	30(3)	1(2)	-3(2)	-4(2)
C(9)	24(2)	30(3)	22(3)	4(2)	8(2)	-5(2)
C(10)	31(3)	31(3)	22(3)	4(2)	7(2)	-9(2)
C(11)	23(2)	32(3)	23(3)	-2(2)	-4(2)	-8(2)
C(12)	33(3)	19(2)	25(3)	-1(2)	-3(2)	2(2)

C(13)	24(2)	27(3)	23(3)	8(2)	1(2)	2(2)
C(14)	39(3)	32(3)	15(2)	-5(2)	-5(2)	-7(2)
C(15)	22(2)	37(3)	23(3)	0(2)	8(2)	4(2)
C(16)	25(3)	30(3)	18(2)	5(2)	1(2)	6(2)
C(17)	49(4)	32(3)	30(3)	-8(2)	-1(3)	-20(3)
C(18)	54(4)	25(3)	30(3)	-9(2)	8(3)	-17(3)
K(2)	23(1)	25(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
O(7)	24(2)	30(2)	29(2)	7(2)	4(2)	0(2)
O(8)	26(2)	25(2)	26(2)	1(2)	3(2)	-2(2)
O(9)	29(2)	44(2)	32(2)	2(2)	-10(2)	-9(2)
O(10)	31(2)	46(2)	37(2)	5(2)	4(2)	12(2)
O(11)	45(3)	42(2)	30(2)	-8(2)	2(2)	-18(2)
O(12)	40(2)	29(2)	36(2)	10(2)	11(2)	5(2)
N(3)	28(2)	26(2)	33(3)	3(2)	6(2)	0(2)
N(4)	35(3)	28(2)	35(3)	-2(2)	12(2)	-1(2)
C(19)	34(3)	21(2)	29(3)	1(2)	3(2)	8(2)
C(20)	26(3)	30(3)	42(3)	8(2)	11(2)	9(2)
C(21)	22(3)	38(3)	32(3)	4(2)	8(2)	-4(2)
C(22)	43(4)	48(4)	34(3)	-13(3)	18(3)	-4(3)
C(23)	41(3)	35(3)	30(3)	8(2)	13(3)	-1(3)
C(24)	32(3)	21(2)	26(3)	4(2)	-4(2)	-3(2)
C(25)	54(4)	38(3)	39(4)	4(3)	-4(3)	18(3)
C(26)	38(3)	35(3)	31(3)	8(2)	15(3)	5(3)
C(27)	23(3)	37(3)	61(4)	10(3)	-9(3)	-9(2)
C(28)	30(3)	27(3)	27(3)	6(2)	-2(2)	0(2)
C(29)	21(3)	43(3)	53(4)	7(3)	9(3)	-7(2)
C(30)	40(4)	41(4)	57(4)	9(3)	18(3)	17(3)
C(31)	22(3)	42(3)	43(4)	-1(3)	10(2)	0(2)
C(32)	34(3)	52(4)	49(4)	14(3)	3(3)	15(3)
C(33)	63(5)	47(4)	47(4)	-28(3)	25(4)	-18(3)
C(34)	64(5)	68(5)	40(4)	-19(4)	2(3)	-37(4)
C(35)	51(4)	74(5)	34(4)	3(3)	-18(3)	-28(4)
C(36)	55(4)	28(3)	51(4)	15(3)	12(3)	11(3)
K(3)	20(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
O(13)	24(2)	21(2)	32(2)	-4(2)	-1(2)	-2(1)
O(14)	20(2)	22(2)	33(2)	-8(2)	-2(2)	2(1)
O(15)	21(2)	31(2)	25(2)	6(2)	0(2)	-1(2)
O(16)	22(2)	30(2)	24(2)	2(2)	1(1)	1(2)
O(17)	22(2)	29(2)	20(2)	-6(1)	-3(1)	1(2)
O(18)	23(2)	22(2)	21(2)	3(1)	-2(1)	-3(1)
N(5)	23(2)	20(2)	19(2)	-5(2)	-2(2)	1(2)
N(6)	20(2)	22(2)	25(2)	1(2)	-2(2)	-2(2)
C(37)	18(2)	33(3)	31(3)	5(2)	3(2)	-6(2)
C(38)	22(2)	29(3)	25(3)	-4(2)	-7(2)	-3(2)
C(39)	18(2)	27(3)	28(3)	-4(2)	-2(2)	-5(2)
C(40)	35(3)	31(3)	18(3)	7(2)	0(2)	-4(2)
C(41)	29(3)	36(3)	23(3)	1(2)	2(2)	-1(2)
C(42)	27(3)	32(3)	27(3)	4(2)	-5(2)	5(2)
C(43)	20(2)	27(3)	27(3)	-1(2)	-4(2)	5(2)
C(44)	30(3)	27(3)	22(3)	6(2)	0(2)	-3(2)
C(45)	25(3)	25(2)	28(3)	1(2)	-10(2)	2(2)
C(46)	21(2)	32(3)	25(3)	-10(2)	1(2)	4(2)

C(47)	20(2)	28(3)	27(3)	-1(2)	2(2)	-4(2)
C(48)	25(3)	30(3)	19(2)	-9(2)	-4(2)	3(2)
C(49)	21(2)	28(3)	30(3)	-9(2)	-4(2)	7(2)
C(50)	20(2)	29(3)	32(3)	-8(2)	-5(2)	2(2)
C(51)	26(3)	21(2)	29(3)	1(2)	2(2)	2(2)
C(52)	28(3)	22(2)	23(3)	-5(2)	-6(2)	5(2)
C(53)	23(3)	41(3)	30(3)	8(2)	7(2)	-2(2)
C(54)	21(3)	31(3)	41(3)	-8(2)	-6(2)	-8(2)
K(4)	22(1)	21(1)	21(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
O(19)	22(2)	29(2)	29(2)	9(2)	-2(2)	-3(2)
O(20)	37(2)	25(2)	33(2)	-1(2)	-3(2)	4(2)
O(21)	21(2)	45(2)	21(2)	-1(2)	-1(2)	2(2)
O(22)	22(2)	33(2)	23(2)	-3(2)	-3(2)	7(2)
O(23)	32(2)	21(2)	26(2)	2(2)	-6(2)	-2(2)
O(24)	38(2)	23(2)	29(2)	-6(2)	-2(2)	1(2)
N(7)	27(2)	26(2)	25(2)	2(2)	-2(2)	1(2)
N(8)	23(2)	27(2)	26(2)	5(2)	-3(2)	-2(2)
C(55)	34(3)	39(3)	15(2)	1(2)	-4(2)	-6(2)
C(56)	23(2)	33(3)	25(3)	3(2)	-2(2)	7(2)
C(57)	28(3)	50(3)	20(3)	3(2)	-3(2)	-2(3)
C(58)	20(2)	30(3)	28(3)	-1(2)	-5(2)	-1(2)
C(59)	37(3)	29(3)	25(3)	10(2)	-4(2)	-2(2)
C(60)	51(4)	29(3)	37(3)	-5(3)	5(3)	15(3)
C(61)	30(3)	23(3)	33(3)	4(2)	-1(2)	-5(2)
C(62)	36(3)	35(3)	24(3)	-7(2)	-2(2)	-7(2)
C(63)	44(4)	34(3)	40(4)	13(3)	-16(3)	-1(3)
C(64)	29(3)	60(4)	23(3)	9(3)	-2(2)	-2(3)
C(65)	23(3)	67(4)	21(3)	-4(3)	4(2)	2(3)
C(66)	23(3)	42(3)	27(3)	6(2)	-8(2)	2(2)
C(67)	22(3)	36(3)	37(3)	3(2)	-6(2)	10(2)
C(68)	31(3)	28(3)	39(3)	11(2)	-11(2)	2(2)
C(69)	31(3)	27(3)	30(3)	6(2)	0(2)	-5(2)
C(70)	47(4)	26(3)	56(4)	-4(3)	-20(3)	11(3)
C(71)	28(3)	56(4)	31(3)	-17(3)	-1(2)	15(3)
C(72)	61(4)	25(3)	28(3)	-6(2)	5(3)	2(3)
As(1)	17(1)	22(1)	26(1)	2(1)	-4(1)	1(1)
As(2)	21(1)	21(1)	24(1)	6(1)	0(1)	2(1)
As(3)	26(1)	21(1)	28(1)	-7(1)	-3(1)	-1(1)
As(4)	20(1)	25(1)	27(1)	4(1)	6(1)	-3(1)
As(5)	29(1)	29(1)	24(1)	-1(1)	-7(1)	-3(1)
As(6)	26(1)	28(1)	25(1)	6(1)	-4(1)	-7(1)
As(7)	21(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
As(8)	27(1)	30(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
As(9)	20(1)	20(1)	32(1)	-8(1)	0(1)	0(1)
As(10)	28(1)	27(1)	45(1)	2(1)	-13(1)	3(1)
As(11)	21(1)	22(1)	42(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
As(12)	42(1)	30(1)	20(1)	0(1)	-2(1)	-3(1)
As(13)	26(1)	33(1)	32(1)	-6(1)	5(1)	-2(1)
As(14)	19(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
K(5)	29(1)	21(1)	30(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
K(6)	23(1)	28(1)	38(1)	-5(1)	7(1)	-5(1)
N(9)	47(3)	49(3)	35(3)	-8(2)	-3(2)	3(3)

N(10)	52(4)	94(5)	49(4)	30(4)	19(3)	27(4)
N(11)	61(5)	147(8)	62(5)	40(5)	3(4)	-48(5)
N(12)	67(5)	55(4)	40(4)	13(3)	4(3)	-5(4)
N(13)	49(4)	43(4)	84(6)	-18(4)	-13(4)	-2(3)
N(14)	42(3)	75(5)	47(4)	10(3)	-10(3)	-1(3)
N(15)	46(3)	42(3)	46(3)	-10(3)	1(3)	-6(3)
N(16)	36(3)	49(4)	74(5)	5(3)	6(3)	-3(3)
N(17)	39(3)	45(3)	38(3)	-7(3)	9(3)	-5(3)
N(18)	96(8)	190(14)	76(7)	-80(9)	-45(6)	85(9)

Tabelle 68: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.

5.1.6 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	2235(1)	4979(1)	9948(1)	20(1)	O(15)	1318(2)	7655(2)	6813(2)	41(1)
Rb(2)	2455(1)	8188(1)	11652(1)	22(1)	O(16)	904(2)	8701(2)	7599(2)	44(1)
Rb(3)	2430(1)	8115(1)	8270(1)	21(1)	O(17)	2002(3)	9710(2)	8281(2)	42(1)
As(1)	1338(1)	7184(1)	9691(1)	23(1)	O(18)	3574(2)	9257(2)	8750(2)	43(1)
As(2)	2142(1)	8215(1)	9884(1)	24(1)	C(25)	4227(4)	7497(3)	7918(4)	54(2)
As(3)	1851(1)	6534(1)	8921(1)	25(1)	C(26)	3694(4)	7296(3)	7230(3)	49(2)
As(4)	1894(1)	6557(1)	10753(1)	20(1)	C(27)	2375(5)	7025(3)	6656(3)	56(2)
As(5)	3383(1)	7686(1)	10221(1)	27(1)	C(28)	1583(4)	6976(3)	6759(3)	56(2)
As(6)	3194(1)	6562(1)	9565(1)	26(1)	C(29)	602(4)	7658(4)	6991(3)	54(2)
As(7)	3219(1)	6579(1)	10805(1)	24(1)	C(30)	342(4)	8373(4)	7042(3)	53(2)
O(1)	3978(2)	8414(2)	12793(2)	29(1)	C(31)	687(4)	9396(3)	7729(3)	55(2)
O(2)	2895(2)	7390(2)	12957(2)	31(1)	C(32)	1249(4)	9665(4)	8367(3)	54(2)
O(3)	1271(2)	7669(2)	12422(2)	30(1)	C(33)	2583(4)	9962(3)	8890(3)	52(2)
O(4)	858(2)	8687(2)	11373(2)	31(1)	C(34)	3360(5)	9957(3)	8799(3)	55(2)
O(5)	1920(2)	9762(2)	11338(2)	28(1)	C(35)	4387(4)	9160(4)	8803(3)	57(2)
O(6)	3545(2)	9421(2)	11770(2)	30(1)	C(36)	4531(4)	8413(4)	8718(3)	52(2)
C(1)	4206(3)	7757(3)	13117(3)	40(1)	N(1)	2217(4)	3162(3)	9946(3)	47(1)
C(2)	3622(3)	7547(3)	13464(3)	38(1)	N(2)	4199(4)	9462(3)	10463(3)	66(2)
C(3)	2340(3)	7123(3)	13250(3)	37(1)	N(3)	4918(3)	6219(3)	14304(3)	49(1)
C(4)	1584(4)	7009(3)	12693(3)	38(1)	N(4)	1605(5)	1552(4)	9965(4)	64(2)
C(5)	614(3)	7609(3)	11827(3)	32(1)	N(5)	3589(3)	5900(2)	12670(2)	35(1)
C(6)	304(3)	8318(3)	11599(3)	36(1)	N(6)	1503(4)	6296(4)	4696(6)	119(4)
C(7)	610(3)	9366(3)	11131(3)	34(1)	N(7)	474(3)	7584(3)	5113(3)	70(2)
C(8)	1184(3)	9674(3)	10820(3)	34(1)	N(8)	3461(4)	5777(3)	8018(3)	47(1)
C(9)	2467(3)	10057(3)	11056(3)	33(1)	H(1A)	4733	7793	13456	48
C(10)	3251(3)	10105(3)	11602(3)	35(1)	H(1B)	4225	7405	12772	48
C(11)	4297(3)	9417(3)	12261(3)	33(1)	H(2A)	3814	7135	13755	46
C(12)	4511(3)	8676(3)	12474(3)	37(1)	H(2B)	3549	7929	13760	46
O(7)	1655(2)	4228(2)	11015(2)	23(1)	H(3A)	2262	7454	13591	44
O(8)	622(2)	4327(2)	9649(2)	29(1)	H(3B)	2529	6679	13485	44
O(9)	1313(2)	4132(2)	8606(2)	37(1)	H(4A)	1673	6720	12327	45
O(10)	2892(3)	4466(2)	8877(2)	41(1)	H(4B)	1210	6764	12877	45
O(11)	3888(2)	4223(2)	10237(2)	42(1)	H(5A)	205	7326	11927	38
O(12)	3279(2)	4488(2)	11337(2)	30(1)	H(5B)	768	7377	11460	38
C(13)	857(3)	4438(3)	10844(3)	32(1)	H(6A)	-195	8281	11223	43
C(14)	395(3)	4075(3)	10212(3)	36(1)	H(6B)	204	8569	11983	43
C(15)	257(3)	3954(3)	9038(3)	40(1)	H(7A)	574	9661	11514	41

C(16)	507(4)	4282(3)	8478(3)	46(2)	H(7B)	86	9345	10785	41
C(17)	1589(4)	4462(3)	8109(3)	47(2)	H(8A)	1246	9363	10457	41
C(18)	2396(5)	4216(3)	8224(3)	55(2)	H(8B)	991	10128	10611	41
C(19)	3649(4)	4211(3)	9021(4)	56(2)	H(9A)	2291	10525	10876	40
C(20)	4147(4)	4493(3)	9696(4)	49(2)	H(9B)	2511	9766	10674	40
C(21)	4346(4)	4489(3)	10883(3)	48(2)	H(10A)	3617	10380	11433	42
C(22)	4043(3)	4196(4)	11433(3)	46(2)	H(10B)	3194	10338	12012	42
C(23)	2935(3)	4229(2)	11818(2)	27(1)	H(11A)	4295	9699	12662	40
C(24)	2123(3)	4521(2)	11648(2)	27(1)	H(11B)	4683	9619	12063	40
O(13)	4085(2)	8203(2)	8048(2)	39(1)	H(12A)	4490	8391	12069	45
O(14)	2927(2)	7275(2)	7270(2)	36(1)	H(12B)	5049	8655	12796	45
H(13A)	816	4946	10772	38	H(26B)	3843	6836	7098	58
H(13B)	650	4322	11223	38	H(27A)	2537	6562	6541	68
H(14A)	489	3569	10263	43	H(27B)	2350	7345	6274	68
H(14B)	-169	4160	10128	43	H(28A)	1212	6733	6367	67
H(15A)	-318	3978	8926	48	H(28B)	1622	6711	7180	67
H(15B)	417	3461	9093	48	H(29A)	689	7418	7434	65
H(16A)	196	4092	8029	56	H(29B)	191	7403	6640	65
H(16B)	424	4790	8473	56	H(30A)	293	8628	6613	64
H(17A)	1581	4972	8161	56	H(30B)	-174	8371	7117	64
H(17B)	1255	4338	7643	56	H(31A)	155	9394	7772	65
H(18A)	2405	3702	8218	66	H(31B)	684	9702	7342	65
H(18B)	2591	4388	7855	66	H(32A)	1082	10129	8473	65
H(19A)	3869	4352	8657	67	H(32B)	1268	9350	8752	65
H(19B)	3642	3698	9038	67	H(33A)	2587	9665	9283	62
H(20A)	4698	4361	9773	59	H(33B)	2449	10440	8989	62
H(20B)	4114	5005	9692	59	H(34A)	3346	10212	8378	66
H(21A)	4314	5002	10882	58	H(34B)	3744	10185	9192	66
H(21B)	4900	4355	10973	58	H(35A)	4724	9323	9254	69
H(22A)	4010	3684	11397	56	H(35B)	4514	9434	8445	69
H(22B)	4400	4320	11890	56	H(36A)	5094	8334	8787	63
H(23A)	3248	4370	12285	33	H(36B)	4379	8136	9061	63
H(23B)	2914	3716	11799	33	H(1AN)	2010(50)	3450(40)	9560(40)	90(30)
H(24A)	1896	4406	12015	32	H(1BN)	2070(50)	3480(40)	10280(40)	100(30)
H(24B)	2138	5032	11607	32	H(1CN)	2800(40)	3290(40)	10150(40)	80(30)
H(25A)	4132	7195	8273	65	H(3AN)	4470(40)	6140(40)	13730(30)	90(30)
H(25B)	4777	7439	7931	65	H(3AN)	4470(40)	6140(40)	13730(30)	90(30)
H(26A)	3728	7640	6883	58	H(3AN)	4470(40)	6140(40)	13730(30)	90(30)

Tabelle 69: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	27(1)	17(1)	18(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
Rb(2)	22(1)	22(1)	19(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
Rb(3)	22(1)	22(1)	20(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
As(1)	19(1)	22(1)	25(1)	2(1)	3(1)	1(1)
As(2)	38(1)	15(1)	21(1)	0(1)	12(1)	1(1)
As(3)	40(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
As(4)	27(1)	18(1)	20(1)	0(1)	11(1)	-3(1)
As(5)	26(1)	25(1)	31(1)	-4(1)	10(1)	-10(1)
As(6)	31(1)	22(1)	32(1)	-1(1)	19(1)	1(1)
As(7)	21(1)	24(1)	22(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)

O(1)	21(2)	32(2)	29(2)	-4(1)	1(1)	7(1)
O(2)	38(2)	26(2)	22(2)	-1(1)	1(2)	0(2)
O(3)	33(2)	23(2)	31(2)	-3(1)	8(2)	-5(1)
O(4)	24(2)	35(2)	32(2)	-1(2)	8(2)	5(2)
O(5)	30(2)	29(2)	23(2)	-2(1)	6(2)	3(2)
O(6)	30(2)	29(2)	27(2)	-8(1)	4(2)	-7(2)
C(1)	35(3)	33(3)	40(3)	-4(2)	-5(3)	15(2)
C(2)	45(4)	32(3)	28(3)	1(2)	-4(2)	10(2)
C(3)	56(4)	21(2)	32(3)	8(2)	11(3)	3(2)
C(4)	52(4)	20(2)	44(3)	0(2)	20(3)	-6(2)
C(5)	27(3)	33(3)	36(3)	-13(2)	12(2)	-12(2)
C(6)	21(3)	44(3)	38(3)	-11(2)	4(2)	-1(2)
C(7)	27(3)	41(3)	30(3)	-2(2)	3(2)	11(2)
C(8)	36(3)	36(3)	25(3)	2(2)	3(2)	10(2)
C(9)	46(3)	28(3)	26(3)	6(2)	11(2)	-2(2)
C(10)	47(3)	25(3)	35(3)	1(2)	13(2)	-7(2)
C(11)	24(3)	49(3)	27(3)	-11(2)	11(2)	-11(2)
C(12)	22(3)	57(3)	30(3)	-14(2)	5(2)	4(2)
O(7)	23(2)	27(2)	20(2)	4(1)	7(1)	1(1)
O(8)	24(2)	28(2)	29(2)	-4(1)	0(1)	-10(1)
O(9)	58(3)	29(2)	19(2)	2(1)	5(2)	3(2)
O(10)	60(3)	33(2)	41(2)	-3(2)	33(2)	7(2)
O(11)	39(2)	49(2)	42(2)	-4(2)	17(2)	-2(2)
O(12)	24(2)	37(2)	27(2)	10(2)	5(1)	1(2)
C(13)	30(3)	36(3)	36(3)	11(2)	21(2)	4(2)
C(14)	22(3)	37(3)	44(3)	18(2)	3(2)	-2(2)
C(15)	30(3)	32(3)	42(3)	-11(2)	-11(2)	2(2)
C(16)	59(4)	32(3)	28(3)	-11(2)	-15(3)	8(3)
C(17)	84(5)	28(3)	28(3)	-1(2)	17(3)	2(3)
C(18)	116(7)	29(3)	37(3)	-11(2)	47(4)	-25(3)
C(19)	86(6)	39(3)	63(4)	5(3)	52(4)	7(3)
C(20)	44(4)	43(3)	75(5)	16(3)	40(3)	6(3)
C(21)	27(3)	59(4)	57(4)	4(3)	11(3)	-4(3)
C(22)	18(3)	69(4)	44(3)	14(3)	-1(2)	2(3)
C(23)	36(3)	29(2)	11(2)	-2(2)	-1(2)	-1(2)
C(24)	40(3)	26(2)	19(2)	-2(2)	14(2)	-3(2)
O(13)	27(2)	49(2)	36(2)	16(2)	3(2)	-2(2)
O(14)	49(2)	30(2)	36(2)	-2(2)	23(2)	3(2)
O(15)	47(2)	41(2)	29(2)	3(2)	4(2)	-22(2)
O(16)	21(2)	71(3)	39(2)	21(2)	8(2)	12(2)
O(17)	58(3)	38(2)	40(2)	9(2)	29(2)	12(2)
O(18)	47(3)	38(2)	39(2)	0(2)	6(2)	-18(2)
C(25)	42(4)	59(4)	70(5)	32(3)	31(3)	28(3)
C(26)	63(5)	43(3)	55(4)	8(3)	41(3)	18(3)
C(27)	108(6)	28(3)	34(3)	-14(2)	22(4)	0(3)
C(28)	81(5)	40(3)	40(3)	-8(3)	9(3)	-30(3)
C(29)	38(4)	82(5)	38(3)	4(3)	5(3)	-40(4)
C(30)	26(3)	89(5)	42(3)	26(3)	8(3)	-14(3)
C(31)	47(4)	65(4)	63(4)	35(3)	34(3)	34(3)
C(32)	68(5)	60(4)	43(4)	19(3)	29(3)	34(4)
C(33)	92(6)	32(3)	35(3)	-9(2)	24(3)	-9(3)
C(34)	88(6)	39(3)	43(3)	-10(3)	29(4)	-29(3)

C(35)	35(4)	102(6)	27(3)	-6(3)	-2(3)	-34(4)
C(36)	30(3)	88(5)	32(3)	17(3)	-1(3)	-3(3)
N(1)	56(4)	31(3)	55(3)	12(2)	19(3)	5(2)
N(2)	105(5)	49(3)	48(3)	-12(3)	29(3)	-37(3)
N(3)	38(3)	46(3)	55(3)	12(2)	5(2)	-4(2)
N(4)	69(5)	43(4)	66(4)	-5(3)	1(4)	7(3)
N(5)	34(3)	28(2)	42(3)	1(2)	11(2)	0(2)
N(6)	52(5)	86(5)	210(11)	-25(6)	29(6)	12(4)
N(7)	50(4)	94(5)	61(4)	-43(3)	12(3)	-13(3)
N(8)	73(4)	33(3)	40(3)	-5(2)	23(3)	4(3)

Tabelle 70: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$.

5.1.7 $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	2809(1)	2409(1)	6993(1)	30(1)	C(6D)	-1610(2)	-284(1)	8786(2)	33(1)
As(1)	3619(1)	1426(1)	4399(1)	22(1)	C(6E)	-2326(3)	-333(1)	9463(2)	40(1)
As(2)	3707(1)	2240(1)	4516(1)	22(1)	C(6F)	-2419(2)	-5(1)	10177(2)	34(1)
As(3)	2483(1)	1245(1)	5636(1)	24(1)	C(7A)	-1126(2)	517(1)	12270(2)	23(1)
As(4)	2530(1)	3655(1)	7927(1)	23(1)	C(7B)	-1315(2)	64(1)	12507(2)	26(1)
As(5)	1978(1)	2402(1)	4428(1)	21(1)	C(7C)	-754(2)	-140(1)	13270(2)	30(1)
As(6)	1151(1)	1726(1)	5157(1)	24(1)	C(7D)	8(2)	101(1)	13779(2)	34(1)
As(7)	1185(1)	3205(1)	8347(1)	22(1)	C(7E)	182(2)	551(1)	13561(2)	34(1)
P(1)	-2485(1)	1377(1)	6383(1)	20(1)	C(7F)	-395(2)	763(1)	12813(2)	28(1)
P(2)	-1836(1)	756(1)	11233(1)	20(1)	C(8A)	-3120(2)	821(1)	11503(2)	25(1)
N(1)	3014(3)	3490(1)	5292(3)	49(1)	C(8B)	-3367(2)	860(1)	12469(2)	31(1)
N(2)	2721(3)	854(1)	8263(3)	49(1)	C(8C)	-4361(3)	938(1)	12664(3)	41(1)
N(3)	4906(5)	273(2)	8665(4)	105(2)	C(8D)	-5087(3)	976(1)	11907(3)	46(1)
N(4)	4453(5)	334(2)	6377(5)	84(2)	C(8E)	-4837(2)	945(1)	10944(3)	47(1)
N(5)	-4339(3)	2234(2)	1319(3)	53(1)	C(8F)	-3854(2)	865(1)	10739(2)	38(1)
C(1A)	-2564(2)	1672(1)	5234(2)	22(1)	H(1AN)	3700(70)	3320(30)	5340(60)	160(30)
C(1B)	-1696(2)	1698(1)	4721(2)	26(1)	H(1BN)	2460(70)	3470(30)	5170(70)	160(40)
C(1C)	-1747(2)	1883(1)	3791(2)	30(1)	H(1CN)	2900(30)	3513(13)	5840(30)	39(10)
C(1D)	-2652(2)	2041(1)	3368(2)	30(1)	H(2AN)	2660(30)	1024(16)	7700(30)	64(13)
C(1E)	-3506(2)	2018(1)	3879(2)	30(1)	H(2BN)	2810(40)	1058(16)	8700(30)	62(14)
C(1F)	-3472(2)	1835(1)	4815(2)	25(1)	H(2CN)	3300(30)	753(13)	8240(30)	39(11)
C(2A)	-1284(2)	1485(1)	7003(2)	23(1)	H(3AN)	5470	428	8890	125
C(2B)	-980(2)	1934(1)	7167(2)	27(1)	H(3BN)	4818	4	8981	125
C(2C)	-75(2)	2979(1)	2680(2)	30(1)	H(3CN)	4750(40)	275(18)	7980(40)	79(17)
C(2D)	525(2)	3335(1)	3019(2)	31(1)	H(4AN)	4340(50)	50(30)	6150(50)	110(20)
C(2E)	241(2)	3778(1)	2844(2)	32(1)	H(4BN)	4880(50)	350(20)	5910(50)	110(30)
C(2F)	-671(2)	1128(1)	7334(2)	27(1)	H(4CN)	4020(70)	480(30)	6170(70)	160(40)
C(3A)	-2625(2)	781(1)	6151(2)	21(1)	H(5AN)	-4770(40)	2311(17)	910(40)	68(15)
C(3B)	-2395(2)	597(1)	5258(2)	28(1)	H(5BN)	-4380(40)	2426(19)	1830(40)	86(18)
C(3C)	-2479(2)	134(1)	5115(2)	33(1)	H(5CN)	-4570(40)	2009(17)	1590(30)	59(14)
C(3D)	-2779(2)	-142(1)	5842(2)	32(1)	H(1B)	-1078	1589	5008	32
C(3E)	-3005(2)	36(1)	6728(2)	33(1)	H(1C)	-1160	1901	3443	35
C(3F)	-2931(2)	500(1)	6887(2)	30(1)	H(1D)	-2685	2165	2731	36
C(4A)	-3458(2)	1536(1)	7158(2)	23(1)	H(1E)	-4122	2128	3588	36
C(4B)	-4451(2)	1436(1)	6848(2)	27(1)	H(1F)	-4059	1821	5161	30
C(4C)	-5207(2)	1526(1)	7460(2)	30(1)	H(2B)	-1392	2176	6928	32

C(4D)	-4982(2)	1717(1)	8376(2)	33(1)	H(2C)	134	2677	2799	36
C(4E)	-3998(2)	1815(1)	8688(2)	32(1)	H(2D)	1140	3273	3378	37
C(4F)	-3230(2)	1726(1)	8078(2)	27(1)	H(2E)	666	4018	3070	38
C(5A)	-1340(2)	1298(1)	10924(2)	23(1)	H(2F)	-873	825	7214	33
C(5B)	-1994(2)	1665(1)	10765(2)	26(1)	H(3B)	-2185	787	4756	33
C(5C)	-1623(2)	2082(1)	10478(2)	33(1)	H(3C)	-2327	7	4510	40
C(5D)	-616(2)	2864(1)	5368(2)	33(1)	H(3D)	-2833	-458	5735	38
C(5E)	40(2)	3225(1)	5545(2)	31(1)	H(3E)	-3210	-157	7227	40
C(5F)	-312(2)	3644(1)	5817(2)	27(1)	H(3F)	-3089	625	7493	35
C(6A)	-1786(2)	369(1)	10221(2)	23(1)	H(4B)	-4606	1307	6225	33
C(6B)	-1079(2)	419(1)	9531(2)	28(1)	H(4C)	-5881	1457	7254	36
C(6C)	-995(2)	91(1)	8819(2)	32(1)	H(4D)	-5504	1780	8788	39
H(4E)	-3847	1943	9313	38	H(6F)	-2913	-37	10633	40
H(4F)	-2556	1794	8287	32	H(7B)	-1824	-100	12147	31
H(5B)	-2687	1631	10851	31	H(7C)	-888	-442	13444	36
H(5C)	-2067	2328	10359	39	H(7D)	412	-44	14279	41
H(5D)	-368	2581	5171	39	H(7E)	693	714	13922	41
H(5E)	735	3184	5479	37	H(7F)	-292	1072	12673	34
H(5F)	137	3890	5930	33	H(8B)	-2865	833	12986	38
H(6B)	-656	677	9548	33	H(8C)	-4537	966	13317	49
H(6C)	-512	125	8352	39	H(8D)	-5763	1024	12044	55
H(6D)	-1544	-508	8302	39	H(8E)	-5340	978	10428	57
H(6E)	-2751	-590	9439	47	H(8F)	-3682	840	10085	45

Tabelle 71: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	39(1)	30(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	3(1)
As(1)	19(1)	22(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
As(2)	20(1)	24(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
As(3)	29(1)	21(1)	22(1)	3(1)	2(1)	0(1)
As(4)	27(1)	22(1)	21(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
As(5)	23(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	4(1)
As(6)	18(1)	29(1)	24(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
As(7)	19(1)	24(1)	23(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
P(1)	18(1)	18(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
P(2)	17(1)	21(1)	23(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	66(2)	46(2)	36(2)	-5(1)	14(2)	-15(2)
N(2)	54(2)	49(2)	43(2)	9(2)	0(2)	-15(2)
N(3)	136(5)	83(3)	95(4)	-9(3)	7(3)	17(3)
N(4)	74(3)	59(3)	111(4)	-3(3)	-46(3)	6(2)
N(5)	46(2)	58(2)	55(2)	11(2)	-8(2)	11(2)
C(1A)	21(1)	18(1)	27(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(1B)	20(1)	24(1)	35(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(1C)	23(1)	32(2)	35(2)	2(1)	7(1)	-3(1)
C(1D)	31(2)	29(1)	30(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(1E)	22(1)	33(2)	33(1)	6(1)	-2(1)	3(1)
C(1F)	17(1)	26(1)	33(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(2A)	22(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(2B)	23(1)	24(1)	34(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)
C(2C)	29(2)	27(1)	34(1)	7(1)	2(1)	10(1)
C(2D)	22(1)	41(2)	30(1)	4(1)	-1(1)	9(1)
C(2E)	25(2)	32(2)	37(2)	-1(1)	-6(1)	0(1)

C(2F)	24(1)	25(1)	33(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C(3A)	18(1)	19(1)	26(1)	-3(1)	-2(1)	-2(1)
C(3B)	26(1)	29(1)	29(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(3C)	33(2)	29(2)	39(2)	-12(1)	6(1)	0(1)
C(3D)	29(2)	19(1)	47(2)	-6(1)	-5(1)	-1(1)
C(3E)	39(2)	23(1)	36(2)	5(1)	-4(1)	-2(1)
C(3F)	35(2)	27(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(4A)	22(1)	18(1)	27(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(4B)	25(1)	26(1)	30(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)
C(4C)	20(1)	31(2)	41(2)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(4D)	29(2)	32(2)	38(2)	-1(1)	11(1)	6(1)
C(4E)	33(2)	33(2)	30(1)	-5(1)	4(1)	2(1)
C(4F)	24(1)	26(1)	30(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(5A)	22(1)	21(1)	25(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(5B)	24(1)	25(1)	28(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(5C)	40(2)	20(1)	37(2)	-1(1)	-3(1)	1(1)
C(5D)	37(2)	24(1)	38(2)	-3(1)	4(1)	9(1)
C(5E)	25(2)	32(2)	36(2)	-1(1)	6(1)	7(1)
C(5F)	24(1)	28(1)	30(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(6A)	23(1)	22(1)	23(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(6B)	26(1)	27(1)	30(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(6C)	30(2)	40(2)	28(1)	-4(1)	9(1)	5(1)
C(6D)	40(2)	29(2)	29(1)	-5(1)	-2(1)	7(1)
C(6E)	52(2)	32(2)	35(2)	-6(1)	5(1)	-14(2)
C(6F)	38(2)	36(2)	29(1)	-4(1)	11(1)	-12(1)
C(7A)	19(1)	26(1)	24(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(7B)	25(1)	29(1)	25(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(7C)	29(2)	30(1)	33(1)	7(1)	10(1)	5(1)
C(7D)	29(2)	45(2)	27(1)	6(1)	3(1)	7(1)
C(7E)	28(2)	47(2)	27(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
C(7F)	27(2)	30(2)	27(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
C(8A)	20(1)	25(1)	30(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(8B)	27(2)	36(2)	32(2)	-3(1)	7(1)	2(1)
C(8C)	36(2)	41(2)	48(2)	-7(2)	22(2)	3(2)
C(8D)	23(2)	53(2)	63(2)	-3(2)	15(2)	5(2)
C(8E)	22(2)	66(2)	54(2)	-4(2)	0(1)	7(2)
C(8F)	25(2)	52(2)	37(2)	-1(1)	3(1)	3(1)

Tabelle 72: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.1.8 [K(18-Krone-6)]₃Sb₇ · 4NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	892(1)	8744(1)	7557(1)	24(1)	O(15)	60(1)	6978(1)	11313(1)	31(1)
Sb(2)	-72(1)	8065(1)	7006(1)	26(1)	O(16)	-652(1)	6159(1)	10176(2)	29(1)
Sb(3)	1104(1)	7959(1)	9151(1)	25(1)	O(17)	-1217(1)	6849(1)	8770(2)	31(1)
Sb(4)	1622(1)	8085(1)	6389(1)	25(1)	O(18)	-1403(1)	8419(1)	8930(1)	25(1)
Sb(5)	235(1)	6561(1)	7085(1)	28(1)	C(25)	-529(1)	9675(2)	10749(2)	28(1)
Sb(6)	1022(1)	6487(1)	8517(1)	27(1)	C(26)	-26(1)	9319(2)	11113(2)	30(1)
Sb(7)	1362(1)	6584(1)	6671(1)	27(1)	C(27)	318(1)	8212(2)	11808(2)	32(1)
K(1)	535(1)	7794(1)	4638(1)	25(1)	C(28)	159(1)	7427(2)	12101(2)	32(1)
K(2)	2539(1)	7552(1)	8330(1)	25(1)	C(29)	-139(1)	6242(2)	11533(2)	33(1)

K(3)	-347(1)	7736(1)	9586(1)	26(1)	C(30)	-226(1)	5802(2)	10681(2)	32(1)
O(1)	-546(1)	8367(1)	4016(2)	28(1)	C(31)	-774(2)	5760(2)	9363(3)	38(1)
O(2)	365(1)	9366(1)	4050(2)	29(1)	C(32)	-1292(2)	6060(2)	8995(3)	40(1)
O(3)	1322(1)	8717(1)	3485(2)	30(1)	C(33)	-1705(1)	7190(2)	8475(2)	29(1)
O(4)	1483(1)	7144(1)	3692(2)	32(1)	C(34)	-1584(1)	7992(2)	8174(2)	27(1)
O(5)	590(1)	6191(1)	3864(2)	30(1)	C(35)	-1291(1)	9197(2)	8700(2)	28(1)
O(6)	-390(1)	6802(1)	4394(2)	28(1)	C(36)	-1159(1)	9619(2)	9542(2)	28(1)
C(1)	-566(1)	9135(2)	4319(2)	31(1)	N(1)	-2514(2)	8676(2)	9963(3)	49(1)
C(2)	-170(1)	9608(2)	3811(2)	31(1)	N(2)	3735(2)	8778(3)	11540(3)	47(1)
C(3)	760(1)	9797(2)	3587(2)	31(1)	N(3)	1396(2)	6316(4)	10995(3)	67(1)
C(4)	1300(1)	9478(2)	3827(2)	32(1)	N(4)	2750(2)	9843(3)	12455(4)	75(1)
C(5)	1845(1)	8393(2)	3567(2)	34(1)	H(1A)	-481	9155	4969	37
C(6)	1815(1)	7614(2)	3148(3)	35(1)	H(1B)	-932	9340	4224	37
C(7)	1483(1)	6375(2)	3385(3)	39(1)	H(2A)	-231	9545	3157	38
C(8)	1128(1)	5915(2)	3972(3)	35(1)	H(2B)	-217	10152	3963	38
C(9)	221(1)	5755(2)	4375(2)	31(1)	H(3A)	740	10339	3765	37
C(10)	-337(1)	6025(2)	4139(2)	30(1)	H(3B)	697	9762	2930	37
C(11)	-904(1)	7110(2)	4134(2)	29(1)	H(4A)	1586	9792	3558	39
C(12)	-940(1)	7913(2)	4462(2)	30(1)	H(4B)	1352	9476	4487	39
O(7)	2929(1)	9085(1)	8386(2)	28(1)	H(5A)	1953	8354	4207	40
O(8)	3389(1)	8156(1)	7066(1)	26(1)	H(5B)	2110	8712	3251	40
O(9)	3129(1)	6578(1)	7064(2)	26(1)	H(6A)	1662	7650	2533	42
O(10)	2931(1)	5918(1)	8769(2)	27(1)	H(6B)	2179	7392	3110	42
O(11)	2576(1)	6826(1)	10176(1)	29(1)	H(7A)	1852	6168	3407	46
O(12)	2768(1)	8417(1)	10082(2)	30(1)	H(7B)	1351	6352	2756	46
C(13)	3306(1)	9372(2)	7750(2)	27(1)	H(8A)	1146	5371	3802	42
C(14)	3244(1)	8933(2)	6895(2)	25(1)	H(8B)	1245	5964	4607	42
C(15)	3363(1)	7707(2)	6265(2)	28(1)	H(9A)	292	5825	5025	37
C(16)	3529(1)	6909(2)	6499(2)	28(1)	H(9B)	258	5207	4231	37
C(17)	3260(1)	5805(2)	7281(2)	28(1)	H(10A)	-402	5972	3485	36
C(18)	2860(1)	5513(2)	7947(2)	31(1)	H(10B)	-605	5712	4457	36
C(19)	2611(1)	5613(2)	9470(2)	33(1)	H(11A)	-1195	6801	4396	34
C(20)	2737(1)	6053(2)	10311(2)	34(1)	H(11B)	-945	7098	3472	34
C(21)	2682(1)	7283(2)	10947(2)	33(1)	H(12A)	-1303	8118	4336	36
C(22)	2467(1)	8070(2)	10786(2)	32(1)	H(12B)	-876	7928	5120	36
C(23)	2568(1)	9162(2)	9860(2)	36(1)	H(13A)	3676	9315	7990	33
C(24)	2945(1)	9520(2)	9198(2)	32(1)	H(13B)	3239	9920	7638	33
O(13)	-674(1)	9316(1)	9914(1)	24(1)	H(14A)	2868	8961	6677	29
O(14)	-139(1)	8560(1)	11388(1)	27(1)	H(14B)	3478	9150	6428	29
H(15A)	3605	7920	5807	33	H(30B)	-324	5269	10822	39
H(15B)	2992	7709	6016	33	H(31A)	-804	5207	9483	45
H(16A)	3565	6603	5945	34	H(31B)	-484	5839	8923	45
H(16B)	3880	6915	6817	34	H(32A)	-1402	5768	8454	48
H(17A)	3626	5777	7542	33	H(32B)	-1577	6009	9449	48
H(17B)	3248	5489	6731	33	H(33A)	-1966	7198	8971	34
H(18A)	2491	5590	7712	37	H(33B)	-1863	6894	7971	34
H(18B)	2916	4962	8048	37	H(34A)	-1304	7985	7708	32
H(19A)	2694	5066	9560	39	H(34B)	-1911	8229	7914	32
H(19B)	2225	5661	9313	39	H(35A)	-1607	9429	8399	33
H(20A)	2542	5832	10824	41	H(35B)	-985	9221	8283	33
H(20B)	3126	6028	10447	41	H(36A)	-1114	10167	9411	33
H(21A)	3073	7307	11066	39	H(36B)	-1454	9561	9976	33

H(21B)	2508	7057	11478	39	H(1AN)	-2260(20)	8510(30)	9700(30)	59(15)
H(22A)	2083	8043	10612	38	H(1BN)	-2750(20)	8420(30)	9830(30)	62(17)
H(22B)	2500	8376	11342	38	H(1CN)	-2440(40)	8600(60)	10720(90)	250(50)
H(23A)	2548	9479	10408	43	H(2AN)	3800(20)	8360(30)	11710(40)	80(20)
H(23B)	2203	9123	9593	43	H(2BN)	4030(20)	8970(30)	11350(40)	84(19)
H(24A)	2834	10052	9073	39	H(2CN)	3640(20)	8650(40)	10990(50)	110(20)
H(24B)	3314	9527	9450	39	H(3AN)	1680(30)	6560(40)	10640(50)	140(30)
H(25A)	-823	9612	11184	33	H(3BN)	1340(30)	5930(50)	10640(50)	140(30)
H(25B)	-472	10227	10653	33	H(3CN)	1060(30)	6510(30)	11110(40)	90(20)
H(26A)	253	9315	10645	36	H(4AN)	2587(19)	10080(30)	11880(40)	69(16)
H(26B)	112	9618	11631	36	H(4BN)	2830(30)	10360(50)	12740(50)	150(30)
H(27A)	437	8516	12334	38	H(4CN)	3120(30)	9500(40)	12210(50)	150(30)
H(27B)	618	8183	11380	38	H(3CN)	1060(30)	6510(30)	11110(40)	90(20)
H(28A)	450	7195	12467	39	H(4AN)	2587(19)	10080(30)	11880(40)	69(16)
H(28B)	-168	7452	12469	39	H(4BN)	2830(30)	10360(50)	12740(50)	150(30)
H(29A)	-481	6289	11859	39	H(4CN)	3120(30)	9500(40)	12210(50)	150(30)
H(29B)	122	5973	11926	39	H(4BN)	2830(30)	10360(50)	12740(50)	150(30)
H(30A)	107	5797	10326	39	H(4CN)	3120(30)	9500(40)	12210(50)	150(30)

Tabelle 73: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	28(1)	18(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
Sb(2)	18(1)	34(1)	25(1)	2(1)	0(1)	6(1)
Sb(3)	22(1)	33(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
Sb(4)	20(1)	33(1)	22(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
Sb(5)	27(1)	27(1)	29(1)	0(1)	-2(1)	-7(1)
Sb(6)	31(1)	25(1)	26(1)	7(1)	-1(1)	2(1)
Sb(7)	29(1)	24(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	9(1)
K(1)	23(1)	26(1)	27(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
K(2)	24(1)	26(1)	25(1)	1(1)	1(1)	1(1)
K(3)	23(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
O(1)	28(1)	27(1)	29(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
O(2)	31(1)	27(1)	29(1)	5(1)	-1(1)	3(1)
O(3)	24(1)	26(1)	39(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
O(4)	27(1)	28(1)	41(1)	-6(1)	10(1)	-2(1)
O(5)	27(1)	26(1)	38(1)	8(1)	0(1)	2(1)
O(6)	23(1)	28(1)	33(1)	2(1)	-5(1)	-2(1)
C(1)	30(2)	32(2)	32(2)	-5(2)	-1(1)	10(2)
C(2)	39(2)	24(2)	31(2)	0(2)	-9(2)	11(2)
C(3)	44(2)	20(2)	28(2)	-1(1)	3(2)	-5(2)
C(4)	37(2)	28(2)	32(2)	-4(2)	3(2)	-9(2)
C(5)	24(2)	37(2)	40(2)	2(2)	7(2)	-8(2)
C(6)	24(2)	43(2)	40(2)	-6(2)	14(2)	-2(2)
C(7)	34(2)	36(2)	45(2)	-11(2)	7(2)	5(2)
C(8)	33(2)	27(2)	45(2)	-2(2)	-1(2)	3(2)
C(9)	37(2)	23(2)	32(2)	6(2)	1(2)	-3(2)
C(10)	32(2)	26(2)	30(2)	2(2)	-2(1)	-8(2)
C(11)	19(1)	37(2)	29(2)	6(2)	-3(1)	-6(1)
C(12)	18(1)	42(2)	31(2)	3(2)	3(1)	2(2)
O(7)	26(1)	23(1)	35(1)	-6(1)	2(1)	-3(1)
O(8)	32(1)	19(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	4(1)

O(9)	24(1)	22(1)	32(1)	2(1)	7(1)	3(1)
O(10)	28(1)	25(1)	29(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
O(11)	35(1)	29(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
O(12)	30(1)	32(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
C(13)	21(2)	22(2)	39(2)	5(2)	-2(1)	1(1)
C(14)	24(2)	19(2)	30(2)	6(1)	0(1)	2(1)
C(15)	31(2)	27(2)	24(2)	1(1)	5(1)	1(1)
C(16)	27(2)	25(2)	32(2)	-4(2)	8(1)	1(1)
C(17)	29(2)	20(2)	33(2)	-3(2)	3(1)	3(1)
C(18)	33(2)	20(2)	39(2)	-6(2)	0(2)	-4(1)
C(19)	34(2)	26(2)	38(2)	5(2)	8(2)	-4(2)
C(20)	39(2)	32(2)	30(2)	13(2)	3(2)	3(2)
C(21)	35(2)	44(2)	20(2)	1(2)	-2(1)	1(2)
C(22)	32(2)	40(2)	23(2)	-5(2)	3(1)	-1(2)
C(23)	39(2)	30(2)	39(2)	-11(2)	2(2)	7(2)
C(24)	38(2)	22(2)	38(2)	-9(2)	2(2)	1(2)
O(13)	21(1)	25(1)	25(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
O(14)	26(1)	29(1)	28(1)	4(1)	-1(1)	-5(1)
O(15)	40(1)	31(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
O(16)	29(1)	27(1)	30(1)	-4(1)	-1(1)	8(1)
O(17)	25(1)	26(1)	40(1)	-2(1)	-5(1)	0(1)
O(18)	24(1)	25(1)	25(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
C(25)	41(2)	22(2)	20(2)	-5(1)	8(1)	-9(1)
C(26)	39(2)	34(2)	18(2)	-1(2)	-3(1)	-17(2)
C(27)	30(2)	41(2)	26(2)	-3(2)	-6(1)	-2(2)
C(28)	38(2)	38(2)	21(2)	1(2)	-3(1)	6(2)
C(29)	35(2)	28(2)	34(2)	6(2)	-1(2)	4(2)
C(30)	28(2)	28(2)	41(2)	0(2)	-1(2)	8(1)
C(31)	45(2)	28(2)	40(2)	-8(2)	-6(2)	5(2)
C(32)	45(2)	28(2)	46(2)	-6(2)	-12(2)	-6(2)
C(33)	19(1)	37(2)	31(2)	-7(2)	-3(1)	-1(1)
C(34)	22(2)	33(2)	26(2)	-5(2)	-5(1)	1(1)
C(35)	23(2)	29(2)	31(2)	9(2)	-5(1)	0(1)
C(36)	23(2)	20(2)	40(2)	6(2)	3(1)	0(1)
N(1)	31(2)	45(2)	72(3)	-10(2)	11(2)	0(2)
N(2)	37(2)	44(2)	58(3)	7(2)	-5(2)	1(2)
N(3)	54(3)	109(4)	37(2)	7(3)	-1(2)	-23(3)
N(4)	62(3)	62(3)	102(4)	20(3)	25(3)	0(2)

Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$.

5.1.9 $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	1692(1)	577(1)	3362(1)	30(1)	C(54)	-22(5)	1403(6)	5272(3)	44(2)
Sb(2)	2212(1)	50(1)	4208(1)	32(1)	C(55)	710(4)	2635(6)	7079(3)	40(2)
Sb(3)	1299(1)	2398(1)	3572(1)	34(1)	C(56)	1524(5)	4825(6)	2719(3)	43(2)
Sb(4)	2788(1)	874(1)	2846(1)	31(1)	C(57)	-1175(4)	2409(6)	5711(4)	45(2)
Sb(5)	2447(1)	3098(1)	3899(1)	33(1)	C(59)	570(4)	6127(6)	5622(3)	40(2)
Sb(6)	3436(1)	2063(1)	3432(1)	32(1)	C(60)	2335(4)	3761(6)	2509(3)	39(2)
Sb(7)	3068(1)	1501(1)	4337(1)	30(1)	C(62)	3006(4)	3702(6)	2342(3)	36(2)
Rb(1)	449(1)	3538(1)	5903(1)	26(1)	C(63)	1156(5)	7320(7)	2318(3)	47(2)

Rb(2)	2300(1)	5768(1)	1692(1)	30(1)	C(64)	3740(5)	6900(6)	1212(3)	43(2)
Rb(3)	4719(1)	7024(1)	3856(1)	38(1)	C(65)	1573(5)	2487(6)	5090(4)	45(2)
O(1)	107(3)	5484(4)	5785(2)	35(1)	C(67)	1193(5)	6022(6)	5897(3)	44(2)
O(2)	3031(3)	4057(4)	1877(2)	34(1)	C(68)	3196(5)	5259(7)	610(3)	44(2)
O(3)	1414(3)	3439(4)	5215(2)	34(1)	C(69)	5979(5)	6781(9)	4767(4)	60(3)
O(4)	983(3)	5622(4)	1325(2)	42(2)	C(70)	1984(4)	3966(7)	5301(3)	43(2)
O(5)	162(3)	2673(4)	6781(2)	35(1)	C(71)	3569(5)	5954(8)	3021(4)	57(3)
O(6)	2074(3)	5492(4)	733(2)	39(1)	C(72)	1928(4)	4921(8)	6256(3)	45(2)
O(7)	589(3)	1841(4)	5370(2)	36(1)	C(73)	6191(4)	5676(8)	3642(4)	56(3)
O(8)	1251(3)	3883(4)	6679(2)	35(1)	C(74)	594(5)	5948(9)	2067(4)	58(3)
O(9)	2144(3)	4752(4)	2528(2)	37(1)	C(75)	2770(5)	8180(7)	2034(4)	49(2)
O(10)	3360(3)	7049(4)	1593(2)	40(2)	C(76)	1019(4)	3602(7)	7124(3)	41(2)
O(11)	2162(3)	7740(4)	1975(2)	43(2)	C(77)	1798(6)	7821(6)	2387(3)	50(3)
O(12)	-875(3)	4054(4)	5658(2)	34(1)	C(78)	969(5)	5828(7)	844(3)	43(2)
O(13)	5828(3)	6262(5)	4354(2)	50(2)	C(79)	3406(5)	5464(7)	4236(4)	62(3)
O(14)	5790(3)	6295(5)	3369(2)	49(2)	C(81)	3186(5)	5697(7)	3782(4)	53(3)
O(15)	3747(3)	5784(5)	3496(3)	52(2)	C(82)	2537(5)	4874(7)	526(3)	45(2)
O(16)	3743(3)	6261(5)	4449(3)	61(2)	C(83)	3171(5)	8042(6)	1619(4)	53(3)
O(17)	4423(4)	8574(5)	3273(4)	75(3)	C(84)	502(5)	6143(9)	1563(3)	54(3)
O(18)	4683(3)	8924(5)	4222(4)	77(3)	C(85)	6367(5)	6171(8)	4073(4)	56(3)
N(1)	4849(5)	7291(7)	4887(3)	67(3)	C(86)	4337(7)	7590(10)	2610(5)	86(4)
N(2)	4597(4)	6736(7)	2828(3)	56(2)	C(87)	4493(6)	8950(10)	4680(6)	95(6)
N(3)	3425(3)	5203(5)	1101(2)	32(2)	C(88)	4162(6)	5933(9)	2746(4)	65(3)
N(4)	1190(4)	6299(5)	2267(3)	44(2)	C(89)	5641(5)	5856(9)	2939(4)	57(3)
N(5)	-581(3)	2061(5)	5933(2)	34(2)	C(90)	4930(7)	8317(11)	4959(5)	88(5)
N(6)	1484(3)	5075(5)	5869(2)	36(2)	C(91)	4280(6)	9532(7)	3928(8)	104(7)
C(22)	-711(4)	1829(6)	6422(3)	40(2)	C(92)	4256(6)	6958(12)	5107(5)	90(5)
C(26)	-367(4)	1194(5)	5699(3)	37(2)	C(93)	3982(6)	6042(10)	4914(4)	76(4)
C(29)	3654(4)	3999(6)	1700(3)	36(2)	C(95)	4472(6)	9502(9)	3453(7)	87(5)
C(31)	3630(4)	4217(6)	1193(3)	37(2)	C(96)	5403(7)	6751(12)	5072(4)	86(4)
C(39)	-1343(4)	3422(6)	5847(3)	41(2)	C(98)	4605(7)	8501(9)	2801(6)	89(5)
C(41)	1813(4)	4970(6)	5422(3)	42(2)	C(99)	5253(7)	6531(11)	2660(4)	82(4)
C(43)	-111(4)	1740(6)	6710(3)	38(2)	N(7)	-73(5)	4035(7)	3126(4)	54(2)
C(44)	1615(5)	4749(6)	6713(3)	42(2)	N(8)	2846(5)	-1849(7)	3361(4)	60(2)
C(45)	-517(4)	5650(6)	5575(3)	37(2)	N(9)	2638(7)	-2275(8)	5033(5)	122(6)
C(48)	-1005(4)	5015(6)	5785(3)	37(2)	N(10)	4794(6)	3975(10)	3587(6)	88(4)
C(49)	1431(4)	5216(7)	609(3)	43(2)	N(11)	2243(12)	2469(18)	6368(7)	300(20)
C(50)	1324(5)	5870(7)	2729(3)	45(2)	H(22A)	-952	1228	6434	48
C(52)	3953(4)	5862(6)	1191(4)	44(2)	H(22B)	-984	2329	6551	48
C(53)	952(5)	1951(6)	4965(3)	43(2)	H(26A)	-743	795	5625	45
H(26B)	-81	832	5908	45	H(70A)	2252	3960	5027	52
H(29A)	3829	3358	1751	43	H(70B)	2231	3675	5556	52
H(29B)	3939	4455	1861	43	H(71A)	3357	6575	2989	69
H(31A)	4059	4115	1065	45	H(71B)	3267	5462	2912	69
H(31B)	3329	3778	1038	45	H(72A)	2210	5479	6286	54
H(39A)	-1775	3586	5729	49	H(72B)	2201	4373	6186	54
H(39B)	-1340	3481	6184	49	H(73A)	6581	5512	3473	67
H(41A)	2209	5352	5432	50	H(73B)	5958	5086	3710	67
H(41B)	1532	5230	5177	50	H(74A)	234	6236	2231	69
H(43A)	-212	1451	7008	46	H(74B)	574	5258	2116	69
H(43B)	200	1330	6555	46	H(75A)	2994	7909	2305	59
H(44A)	1947	4694	6958	50	H(75B)	2710	8863	2089	59

H(44B)	1330	5281	6787	50	H(76A)	703	4066	7232	49
H(45A)	-498	5525	5243	45	H(76B)	1379	3577	7349	49
H(45B)	-641	6317	5618	45	H(77A)	1726	8494	2459	60
H(48A)	-987	5079	6121	44	H(77B)	2038	7531	2646	60
H(48B)	-1439	5197	5676	44	H(78A)	1081	6498	794	51
H(49A)	1360	4550	696	51	H(78B)	534	5719	716	51
H(49B)	1366	5270	274	51	H(79A)	3697	4914	4224	75
H(50A)	936	5930	2915	54	H(79B)	3036	5288	4423	75
H(50B)	1669	6236	2884	54	H(81A)	2946	6298	3785	64
H(52A)	4272	5793	948	53	H(81B)	2899	5196	3662	64
H(52B)	4165	5692	1485	53	H(82A)	2448	4829	193	54
H(53A)	701	2309	4733	51	H(82B)	2505	4234	658	54
H(53B)	1056	1325	4837	51	H(83A)	2922	8220	1341	63
H(54A)	45	811	5101	53	H(83B)	3555	8447	1640	63
H(54B)	-285	1829	5077	53	H(84A)	70	5940	1458	64
H(55A)	1024	2182	6957	48	H(84B)	547	6826	1502	64
H(55B)	583	2411	7384	48	H(85A)	6706	5812	4238	67
H(56A)	1530	4563	3032	52	H(85B)	6538	6804	4002	67
H(56B)	1212	4459	2532	52	H(86A)	3867	7593	2645	103
H(57A)	-1532	1988	5793	54	H(86B)	4423	7563	2280	103
H(57B)	-1128	2381	5376	54	H(87A)	4045	8731	4702	114
H(59A)	408	6781	5650	48	H(87B)	4518	9604	4797	114
H(59B)	647	6002	5296	48	H(88A)	4396	5341	2815	78
H(60A)	2043	3411	2299	46	H(88B)	4038	5921	2418	78
H(60B)	2311	3474	2816	46	H(89A)	5396	5268	2988	68
H(62A)	3293	4079	2543	43	H(89B)	6039	5695	2780	68
H(62B)	3153	3038	2351	43	H(90A)	5378	8484	4892	106
H(63A)	885	7465	2582	56	H(90B)	4864	8454	5286	106
H(63B)	941	7584	2042	56	H(91A)	3829	9326	3947	125
H(64A)	4121	7314	1231	52	H(91B)	4307	10190	4040	125
H(64B)	3494	7063	931	52	H(92A)	3926	7456	5075	108
H(65A)	1798	2170	5348	54	H(92B)	4347	6871	5437	108
H(65B)	1860	2491	4825	54	H(93A)	4318	5550	4905	91
H(67A)	1503	6493	5787	52	H(93B)	3630	5811	5106	91
H(67B)	1111	6165	6221	52	H(95A)	4197	9932	3269	104
H(68A)	3203	5927	511	53	H(95B)	4919	9724	3431	104
H(68B)	3498	4907	418	53	H(96A)	5274	6085	5114	103
H(69A)	6085	7443	4692	72	H(96B)	5526	7007	5375	103
H(69B)	6354	6494	4926	72	H(98A)	5077	8504	2779	106
H(98B)	4433	9043	2624	106	H(8C)	2660(50)	-1830(70)	3660(30)	50(30)
H(99A)	5212	6278	2345	99	H(8D)	3270(60)	-1550(160)	3380(50)	250(120)
H(99B)	5491	7133	2643	99	H(8E)	2610(60)	-1460(100)	3150(40)	130(60)
H(7C)	50(60)	4370(80)	2850(30)	70(40)	H(10C)	4500(60)	4380(90)	3690(50)	90(50)
H(7D)	320(50)	3910(100)	2980(40)	90(40)	H(10D)	4420(70)	3650(160)	3560(80)	180(90)
H(7E)	10(50)	4340(70)	3390(30)	50(30)	H(10E)	4890(70)	3390(70)	3690(50)	80(50)

Tabelle 75: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	33(1)	26(1)	32(1)	2(1)	1(1)	-6(1)
Sb(2)	41(1)	24(1)	30(1)	4(1)	3(1)	-5(1)
Sb(3)	33(1)	32(1)	38(1)	4(1)	5(1)	6(1)

Sb(4)	36(1)	27(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
Sb(5)	42(1)	20(1)	38(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
Sb(6)	31(1)	29(1)	36(1)	1(1)	5(1)	-5(1)
Sb(7)	33(1)	28(1)	31(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
Rb(1)	27(1)	22(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Rb(2)	34(1)	27(1)	28(1)	1(1)	3(1)	2(1)
Rb(3)	30(1)	30(1)	55(1)	-10(1)	7(1)	-2(1)
O(1)	44(3)	26(3)	35(3)	3(2)	-4(3)	-6(3)
O(2)	36(3)	33(3)	33(3)	9(3)	3(3)	-2(3)
O(3)	36(3)	32(3)	35(3)	-1(3)	7(3)	6(3)
O(4)	37(3)	47(4)	41(4)	7(3)	1(3)	2(3)
O(5)	35(3)	29(3)	42(3)	4(3)	-4(3)	-2(2)
O(6)	40(3)	40(3)	37(3)	-11(3)	0(3)	-5(3)
O(7)	50(4)	27(3)	33(3)	3(2)	2(3)	1(3)
O(8)	38(3)	40(3)	27(3)	-3(3)	2(2)	-7(3)
O(9)	42(3)	27(3)	42(4)	11(3)	10(3)	2(3)
O(10)	48(4)	20(3)	52(4)	3(3)	-4(3)	-2(3)
O(11)	60(4)	32(3)	37(4)	-3(3)	-7(3)	7(3)
O(12)	33(3)	31(3)	38(3)	-2(3)	2(3)	4(2)
O(13)	42(4)	55(4)	54(4)	-1(3)	-5(3)	-6(3)
O(14)	42(4)	55(4)	51(4)	-19(3)	1(3)	7(3)
O(15)	40(4)	41(4)	74(5)	-4(3)	-5(3)	-5(3)
O(16)	54(4)	54(4)	77(6)	-18(4)	23(4)	-21(4)
O(17)	45(4)	48(4)	132(9)	13(5)	-21(5)	-4(4)
O(18)	34(4)	50(4)	148(9)	-42(5)	17(5)	6(3)
N(1)	61(6)	80(7)	61(6)	-28(5)	21(5)	-35(5)
N(2)	52(5)	69(6)	45(5)	6(4)	-8(4)	-12(5)
N(3)	31(4)	34(4)	29(4)	6(3)	5(3)	-2(3)
N(4)	48(5)	39(4)	44(5)	1(4)	4(4)	0(4)
N(5)	37(4)	24(3)	42(4)	-1(3)	3(3)	-5(3)
N(6)	36(4)	38(4)	34(4)	5(3)	2(3)	-9(3)
C(22)	39(5)	27(4)	54(6)	4(4)	6(4)	-10(4)
C(26)	42(5)	17(4)	53(6)	-11(4)	2(4)	-10(3)
C(29)	32(5)	30(4)	46(5)	4(4)	2(4)	5(4)
C(31)	35(5)	26(4)	51(6)	1(4)	16(4)	1(4)
C(39)	21(4)	41(5)	60(6)	-1(4)	3(4)	-5(4)
C(41)	44(5)	43(5)	39(5)	8(4)	0(4)	-17(4)
C(43)	43(5)	31(4)	41(5)	11(4)	5(4)	1(4)
C(44)	45(5)	37(5)	42(5)	-9(4)	-9(4)	-13(4)
C(45)	49(5)	24(4)	39(5)	1(4)	-13(4)	7(4)
C(48)	29(4)	32(4)	50(5)	-5(4)	-4(4)	9(4)
C(49)	51(6)	40(5)	36(5)	-2(4)	-7(4)	-11(4)
C(50)	57(6)	43(5)	36(5)	2(4)	15(4)	10(5)
C(52)	31(5)	28(4)	73(7)	5(4)	13(4)	0(4)
C(53)	65(6)	28(4)	36(5)	2(4)	13(4)	7(4)
C(54)	49(6)	32(5)	51(6)	-11(4)	-13(5)	-1(4)
C(55)	38(5)	41(5)	40(5)	11(4)	5(4)	5(4)
C(56)	46(5)	41(5)	43(5)	6(4)	13(4)	3(4)
C(57)	29(5)	33(5)	71(7)	-3(5)	-4(4)	-6(4)
C(59)	54(6)	25(4)	41(5)	1(4)	-7(4)	-1(4)
C(60)	39(5)	36(5)	41(5)	4(4)	7(4)	0(4)
C(62)	34(5)	25(4)	48(5)	10(4)	-4(4)	1(3)

C(63)	57(6)	48(5)	35(5)	-2(4)	2(4)	31(5)
C(64)	44(5)	34(5)	52(6)	11(4)	-1(4)	-7(4)
C(65)	52(6)	29(4)	55(6)	11(4)	21(5)	14(4)
C(67)	54(6)	27(4)	50(6)	4(4)	-5(5)	-18(4)
C(68)	56(6)	48(5)	28(5)	2(4)	10(4)	3(5)
C(69)	49(6)	88(8)	44(6)	-5(6)	-8(5)	-18(6)
C(70)	30(5)	55(6)	45(6)	14(5)	8(4)	2(4)
C(71)	50(6)	50(6)	71(8)	-9(5)	-21(6)	-11(5)
C(72)	31(5)	63(6)	41(5)	9(5)	-13(4)	-16(4)
C(73)	27(5)	65(7)	76(8)	-31(6)	-3(5)	10(5)
C(74)	33(5)	75(7)	66(7)	-12(6)	15(5)	6(5)
C(75)	55(6)	31(5)	61(7)	2(5)	-9(5)	3(4)
C(76)	35(5)	50(5)	36(5)	3(4)	-6(4)	3(4)
C(77)	92(8)	21(4)	37(5)	-10(4)	-1(5)	10(5)
C(78)	42(5)	43(5)	43(5)	13(4)	-9(4)	-6(4)
C(79)	54(7)	35(5)	98(10)	-1(6)	13(6)	-25(5)
C(81)	45(6)	44(6)	72(8)	0(5)	9(5)	-21(5)
C(82)	64(6)	45(5)	26(5)	-15(4)	-5(4)	7(5)
C(83)	53(6)	19(4)	85(8)	5(5)	-15(6)	3(4)
C(84)	35(5)	83(8)	43(6)	1(5)	2(4)	14(5)
C(85)	31(5)	67(7)	68(7)	-5(6)	-6(5)	7(5)
C(86)	82(9)	88(10)	86(10)	34(8)	-29(8)	-19(8)
C(87)	53(8)	73(9)	161(15)	-83(10)	50(9)	-24(7)
C(88)	68(8)	71(8)	55(7)	-22(6)	-11(6)	-9(6)
C(89)	46(6)	77(8)	48(6)	-21(6)	14(5)	-8(6)
C(90)	69(9)	101(11)	97(10)	-71(9)	41(8)	-26(8)
C(91)	33(6)	24(5)	250(20)	-46(9)	-24(10)	4(5)
C(92)	64(8)	137(13)	70(8)	-43(9)	24(7)	-49(9)
C(93)	76(9)	94(10)	60(8)	-11(7)	25(7)	-26(7)
C(95)	50(8)	41(7)	169(16)	10(9)	-4(9)	-2(6)
C(96)	80(10)	124(12)	54(8)	-3(8)	0(7)	-41(9)
C(98)	82(10)	68(8)	114(13)	41(9)	-47(9)	-14(7)
C(99)	87(10)	115(12)	46(7)	-4(7)	-2(7)	-34(9)
N(7)	50(6)	57(6)	55(6)	-7(5)	-2(5)	9(4)
N(8)	69(7)	46(5)	64(7)	-10(5)	-10(5)	4(5)
N(9)	137(12)	63(7)	161(13)	-32(8)	-100(11)	21(7)
N(10)	52(7)	76(9)	137(13)	10(9)	0(7)	-12(6)
N(11)	340(30)	340(30)	230(20)	240(20)	240(20)	290(30)

Tabelle 76: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.1.10 $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	1265(1)	2500	4288(1)	20(1)	C(17)	2034(1)	4151(1)	5312(2)	25(1)
Sb(2)	437(1)	3419(1)	3951(1)	20(1)	C(18)	2950(1)	3699(1)	9728(3)	31(1)
Sb(4)	1968(1)	2500	2315(1)	29(1)	H(1A)	3294	6106	6381	28
Sb(5)	17(1)	3125(1)	1829(1)	26(1)	H(1B)	3534	5795	7511	28
Sb(7)	1017(1)	2500	772(1)	31(1)	H(2A)	1739	5465	8530	27
Na(1)	3147(1)	4352(1)	7264(1)	20(1)	H(2B)	1979	4895	9139	27
Na(2A)	4570(2)	2500	9624(6)	32(2)	H(3A)	4155	5671	5545	29
N(3A)	3672(6)	2500	8258(15)	33(3)	H(3B)	4109	5016	5165	29

N(4A)	5428(14)	2500	7960(30)	47(6)	H(4A)	2444	6027	7609	29
N(5A)	3716(4)	2500	11178(9)	40(2)	H(4B)	2324	5602	6568	29
Na(2B)	4415(3)	2500	10324(12)	38(3)	H(5A)	4587	3234	6026	33
N(3B)	3843(9)	2500	8470(20)	20(3)	H(5B)	4484	3370	7338	33
N(4B)	5390(20)	2500	7740(50)	46(9)	H(6A)	3699	3035	4986	31
N(5B)	3640(8)	2500	11755(19)	81(7)	H(6B)	3755	3710	4750	31
O(1)	2569(1)	5203(1)	7994(2)	20(1)	H(7A)	4950	5141	6423	29
O(2)	3732(1)	3509(1)	6392(2)	24(1)	H(7B)	4490	5391	7363	29
O(3)	3625(1)	4457(1)	9207(2)	23(1)	H(8A)	1318	3593	8226	27
O(4)	2689(1)	4031(1)	5450(2)	22(1)	H(8B)	1720	3991	9049	27
O(5)	3429(1)	5260(1)	6195(2)	22(1)	H(9A)	4417	4679	9966	32
O(6)	2839(1)	3543(1)	8576(2)	24(1)	H(9B)	4178	5138	9062	32
N(1)	1853(1)	4168(1)	7389(2)	20(1)	H(10A)	1147	4685	7890	28
N(2)	4416(1)	4531(1)	7166(2)	22(1)	H(10B)	1537	4940	6855	28
C(1)	3257(1)	5756(1)	6848(2)	23(1)	H(11A)	2125	3050	9044	32
C(2)	1953(1)	5096(1)	8404(2)	23(1)	H(11B)	2222	3081	7705	32
C(3)	4060(1)	5280(1)	5813(2)	24(1)	H(12A)	5134	4072	6524	31
C(4)	2594(1)	5676(1)	7228(3)	24(1)	H(12B)	4613	4220	5606	31
C(5)	4393(1)	3506(1)	6563(3)	27(1)	H(13A)	5072	4664	8373	32
C(6)	3558(1)	3417(1)	5239(3)	26(1)	H(13B)	4729	4060	8492	32
C(7)	4523(1)	5116(1)	6731(3)	24(1)	H(14A)	2721	3370	4376	31
C(8)	1730(1)	3773(1)	8333(2)	23(1)	H(14B)	2661	3183	5678	31
C(9)	4228(1)	4724(1)	9209(3)	27(1)	H(15A)	3706	3997	10628	32
C(10)	1571(1)	4736(1)	7584(2)	23(1)	H(15B)	3901	3653	9509	32
C(11)	2226(1)	3309(1)	8409(3)	27(1)	H(16A)	1208	4018	6170	28
C(12)	4680(1)	4097(1)	6397(3)	26(1)	H(16B)	1690	3502	6325	28
C(13)	4663(1)	4470(1)	8325(3)	27(1)	H(17A)	1885	3974	4602	30
C(14)	2859(1)	3458(1)	5155(3)	26(1)	H(17B)	1973	4569	5250	30
C(15)	3600(1)	3930(1)	9825(3)	27(1)	H(18A)	2901	3360	10222	37
C(16)	1651(1)	3924(1)	6295(2)	24(1)	H(18B)	2646	3993	9969	37

Tabelle 77: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	18(1)	20(1)	21(1)	0	-4(1)	0
Sb(2)	20(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
Sb(4)	22(1)	24(1)	40(1)	0	11(1)	0
Sb(5)	29(1)	27(1)	24(1)	4(1)	-8(1)	4(1)
Sb(7)	43(1)	33(1)	18(1)	0	9(1)	0
Na(1)	20(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
Na(2A)	32(2)	27(1)	36(3)	0	-9(2)	0
N(3A)	21(6)	41(5)	35(6)	0	-5(4)	0
N(4A)	35(10)	77(10)	28(7)	0	1(8)	0
N(5A)	26(4)	59(4)	34(5)	0	-4(4)	0
Na(2B)	24(3)	33(2)	57(8)	0	-14(3)	0
N(3B)	23(9)	7(4)	30(10)	0	5(7)	0
N(4B)	32(11)	34(10)	70(30)	0	-28(13)	0
N(5B)	30(7)	170(20)	40(11)	0	2(8)	0
O(1)	19(1)	21(1)	20(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
O(2)	23(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O(3)	22(1)	24(1)	24(1)	3(1)	-1(1)	2(1)
O(4)	19(1)	26(1)	22(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)

O(5)	20(1)	23(1)	22(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
O(6)	25(1)	25(1)	21(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	21(1)	22(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
N(2)	20(1)	25(1)	20(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(1)	23(1)	21(1)	25(2)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(2)	22(1)	23(1)	22(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(3)	24(1)	26(1)	22(2)	3(1)	3(1)	-3(1)
C(4)	21(1)	23(1)	29(2)	4(1)	0(1)	-1(1)
C(5)	24(1)	29(1)	29(2)	1(1)	3(1)	5(1)
C(6)	28(1)	27(1)	23(2)	-5(1)	4(1)	0(1)
C(7)	19(1)	27(1)	26(2)	2(1)	-1(1)	-5(1)
C(8)	24(1)	25(1)	19(1)	0(1)	4(1)	-6(1)
C(9)	28(1)	29(1)	23(2)	-2(1)	-3(1)	-5(1)
C(10)	17(1)	28(1)	25(2)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(11)	31(1)	22(1)	27(2)	0(1)	4(1)	-6(1)
C(12)	18(1)	33(1)	27(2)	-1(1)	4(1)	3(1)
C(13)	21(1)	34(1)	25(2)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C(14)	28(1)	25(1)	25(2)	-7(1)	1(1)	-4(1)
C(15)	27(1)	31(1)	22(2)	4(1)	-3(1)	3(1)
C(16)	19(1)	30(1)	22(2)	-4(1)	0(1)	-7(1)
C(17)	20(1)	33(1)	21(2)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
C(18)	32(2)	41(2)	20(2)	3(1)	3(1)	-4(1)

Tabelle 78: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.

5.1.11 $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	6706(1)	-19(1)	3453(1)	31(1)	C(14)	9578(7)	563(5)	827(3)	43(2)
Cs(2)	6239(1)	2324(1)	488(1)	31(1)	C(15)	9959(8)	2003(6)	1070(3)	55(2)
Cs(3)	1858(1)	4126(1)	2931(1)	42(1)	C(16)	9324(8)	2967(5)	1115(3)	53(2)
As(1)	3324(1)	1404(1)	2016(1)	29(1)	C(17)	8321(9)	4295(5)	518(3)	57(2)
Sb(1)	3324(1)	1404(1)	2016(1)	29(1)	C(18)	7780(9)	4607(5)	-102(3)	53(2)
As(2)	3247(1)	3009(1)	1510(1)	36(1)	C(19)	6072(9)	4518(5)	-770(3)	56(2)
Sb(2)	3247(1)	3009(1)	1510(1)	36(1)	C(20)	5022(8)	4000(5)	-880(3)	54(2)
As(3)	5678(1)	737(1)	1832(1)	29(1)	C(21)	4678(9)	2529(6)	-1119(4)	61(2)
Sb(3)	5678(1)	737(1)	1832(1)	29(1)	C(22)	5346(9)	1576(6)	-1197(3)	58(2)
As(4)	3469(1)	1689(1)	3132(1)	33(1)	C(23)	6463(9)	257(5)	-656(4)	58(2)
Sb(4)	3469(1)	1689(1)	3132(1)	33(1)	C(24)	6984(8)	-123(5)	-46(4)	51(2)
As(5)	5269(1)	2529(1)	3087(1)	33(1)	C(25)	2997(11)	4424(8)	4657(5)	89(4)
Sb(5)	5269(1)	2529(1)	3087(1)	33(1)	C(26)	2022(11)	3738(7)	4719(4)	75(3)
As(6)	6732(1)	1890(1)	2216(1)	30(1)	C(27)	78(14)	3408(6)	4423(4)	106(5)
Sb(6)	6732(1)	1890(1)	2216(1)	30(1)	C(28)	-1040(17)	3840(7)	4089(4)	146(7)
As(7)	5138(1)	3409(1)	2002(1)	33(1)	C(29)	-2036(11)	4329(8)	3127(4)	85(3)
Sb(7)	5138(1)	3409(1)	2002(1)	33(1)	C(30)	-1597(14)	4601(9)	2511(5)	108(5)
O(1)	6409(4)	-2055(3)	3328(2)	34(1)	C(31)	-608(10)	5606(6)	1881(4)	75(3)
O(2)	6455(5)	-1676(3)	4575(2)	36(1)	C(32)	265(9)	6340(6)	1908(4)	74(3)
O(3)	7188(4)	2(3)	4861(2)	33(1)	C(33)	2247(11)	6579(8)	2258(4)	84(4)
O(4)	9148(5)	608(3)	4117(2)	43(1)	C(34)	3579(9)	6226(6)	2513(4)	62(2)
O(5)	9556(5)	-31(3)	2949(2)	42(1)	C(35)	4435(15)	5309(6)	3359(5)	123(6)
O(6)	8591(5)	-1628(3)	2632(2)	39(1)	C(36)	4366(10)	5063(6)	3995(4)	63(2)
O(7)	7968(5)	363(3)	118(2)	37(1)	N(1)	1190(9)	7911(6)	660(4)	48(2)

O(8)	9022(5)	1483(3)	889(2)	40(1)	N(2)	453(9)	3942(6)	6208(5)	56(2)
O(9)	8874(5)	3353(3)	520(2)	47(1)	N(3)	603(6)	1678(4)	5898(2)	41(2)
O(10)	6690(6)	4199(3)	-201(2)	47(1)	N(4)	2446(7)	7485(5)	3984(3)	62(2)
O(11)	5601(5)	3070(3)	-963(2)	46(1)	N(5)	3607(7)	8967(5)	2902(4)	76(3)
O(12)	5797(5)	1161(3)	-613(2)	46(1)	N(6)	8360(9)	6880(6)	238(4)	94(3)
O(13)	3462(7)	5814(4)	3094(3)	74(2)	H(1A)	6733	-3098	3959	51
O(14)	3321(10)	4496(5)	4093(3)	115(4)	H(1B)	5313	-2955	3661	51
O(15)	896(8)	4074(4)	4417(3)	88(2)	H(2A)	4736	-1591	4170	52
O(16)	-915(7)	3967(5)	3483(3)	82(2)	H(2B)	5089	-2471	4640	52
O(17)	-918(7)	5313(5)	2461(3)	78(2)	H(3A)	5840	-1691	5441	46
O(18)	1531(7)	5957(4)	2157(3)	73(2)	H(3B)	5191	-801	5028	46
C(1)	5989(8)	-2633(4)	3811(3)	43(2)	H(4A)	6789	-464	5708	48
C(2)	5449(8)	-2077(5)	4322(3)	43(2)	H(4B)	7877	-1145	5370	48
C(3)	6011(7)	-1231(4)	5114(3)	39(2)	H(5A)	8835	195	5247	47
C(4)	7040(8)	-722(4)	5314(3)	40(2)	H(5B)	7603	955	5383	47
C(5)	8042(7)	576(5)	5067(3)	40(2)	H(6A)	7613	1526	4344	48
C(6)	8406(7)	1175(5)	4543(3)	40(2)	H(6B)	8931	1614	4685	48
C(7)	9641(8)	1109(6)	3620(3)	52(2)	H(7A)	10192	1525	3771	62
C(8)	10423(8)	464(6)	3222(3)	52(2)	H(7B)	8912	1482	3385	62
C(9)	10189(7)	-654(5)	2536(3)	44(2)	H(8A)	10872	803	2904	62
C(10)	9180(7)	-1039(5)	2213(3)	39(2)	H(8B)	11088	39	3465	62
C(11)	7479(7)	-1930(5)	2380(3)	40(2)	H(9A)	10784	-1152	2761	53
C(12)	6985(7)	-2547(4)	2834(3)	37(2)	H(9B)	10710	-334	2239	53
C(13)	8548(8)	22(5)	696(3)	47(2)	H(10A)	8510	-537	2042	47
H(10B)	9586	-1385	1874	47	H(29B)	-2604	3862	3106	102
H(11A)	7737	-2248	2008	48	H(30A)	-1045	4064	2351	130
H(11B)	6796	-1398	2270	48	H(30B)	-2373	4763	2247	130
H(12A)	6328	-2849	2647	44	H(31A)	-1412	5864	1652	90
H(12B)	7706	-3026	2988	44	H(31B)	-145	5085	1667	90
H(13A)	8932	-631	685	56	H(32A)	373	6623	1493	88
H(13B)	7877	78	1020	56	H(32B)	-161	6824	2163	88
H(14A)	10036	303	1207	52	H(33A)	1769	6998	2544	101
H(14B)	10223	531	492	52	H(33B)	2344	6942	1870	101
H(15A)	10676	1976	769	66	H(34A)	4059	5777	2247	74
H(15B)	10331	1746	1469	66	H(34B)	4073	6737	2530	74
H(16A)	8581	2992	1401	63	H(35A)	5197	5621	3290	148
H(16B)	9953	3324	1270	63	H(35B)	4618	4736	3150	148
H(17A)	8995	4656	618	69	H(36A)	4164	5618	4222	76
H(17B)	7620	4382	827	69	H(36B)	5210	4712	4141	76
H(18A)	7529	5280	-136	64	H(1AN)	1370(80)	8430(60)	500(30)	50(20)
H(18B)	8452	4438	-414	64	H(1BN)	1170(80)	7590(50)	400(30)	40(20)
H(19A)	6721	4444	-1102	67	H(1CN)	1840(110)	7770(70)	840(40)	80(40)
H(19B)	5708	5175	-766	67	H(2AN)	180(100)	4410(70)	5990(50)	90(40)
H(20A)	4416	4019	-529	64	H(2BN)	230(80)	3540(60)	6200(40)	40(30)
H(20B)	4525	4271	-1247	64	H(2CN)	390(80)	3970(50)	6550(30)	40(30)
H(21A)	4236	2792	-1502	74	H(3AN)	1375	1810	5780	61
H(21B)	4012	2523	-794	74	H(3BN)	621	1683	6317	61
H(22A)	4734	1221	-1368	70	H(3CN)	596	1083	5851	61
H(22B)	6090	1585	-1480	70	H(4AN)	1597	7711	4035	93
H(23A)	7187	258	-952	69	H(4BN)	2471	7588	3553	93
H(23B)	5860	-127	-801	69	H(4CN)	2350	6859	3988	93
H(24A)	6275	-64	260	61	H(5AN)	4375	8694	2955	114

H(24B)	7348	-779	-59	61	H(5BN)	3606	9273	2554	114
H(25A)	2584	5025	4789	107	H(5CN)	2997	8813	3000	114
H(25B)	3774	4196	4912	107	H(6AN)	8421	7264	530	141
H(26A)	2424	3157	4555	90	H(6BN)	7646	7022	47	141
H(26B)	1826	3609	5155	90	H(6CN)	8865	6388	222	141
H(27A)	-160	3223	4845	128	H(6BN)	7646	7022	47	141
H(27B)	511	2860	4228	128	H(6CN)	8865	6388	222	141
H(28A)	-1741	3474	4175	175	H(6BN)	7646	7022	47	141
H(28B)	-1333	4445	4249	175	H(6CN)	8865	6388	222	141
H(29A)	-2537	4864	3312	102	H(6CN)	8865	6388	222	141

Tabelle 79: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(\text{18-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	28(1)	34(1)	31(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
Cs(2)	32(1)	34(1)	26(1)	0(1)	1(1)	1(1)
Cs(3)	37(1)	34(1)	56(1)	-15(1)	4(1)	1(1)
As(1)	27(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)
Sb(1)	27(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)
As(2)	32(1)	37(1)	38(1)	-5(1)	3(1)	0(1)
Sb(2)	32(1)	37(1)	38(1)	-5(1)	3(1)	0(1)
As(3)	31(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
Sb(3)	31(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
As(4)	31(1)	29(1)	36(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
Sb(4)	31(1)	29(1)	36(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
As(5)	34(1)	29(1)	36(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
Sb(5)	34(1)	29(1)	36(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
As(6)	35(1)	29(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
Sb(6)	35(1)	29(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
As(7)	35(1)	31(1)	31(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
Sb(7)	35(1)	31(1)	31(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
O(1)	30(3)	33(2)	38(2)	-8(2)	-1(2)	-2(2)
O(2)	33(3)	36(2)	39(2)	-6(2)	2(2)	-4(2)
O(3)	29(3)	36(2)	34(2)	1(2)	-3(2)	-8(2)
O(4)	38(3)	54(3)	39(2)	-3(2)	3(2)	-9(2)
O(5)	33(3)	58(3)	36(2)	-4(2)	-5(2)	-8(2)
O(6)	31(3)	50(3)	34(2)	-2(2)	-6(2)	-5(2)
O(7)	36(3)	33(2)	40(2)	-5(2)	10(2)	1(2)
O(8)	29(3)	53(3)	33(2)	-4(2)	-3(2)	7(2)
O(9)	46(4)	53(3)	45(3)	-15(2)	2(2)	-12(2)
O(10)	64(4)	35(3)	40(3)	3(2)	6(2)	0(2)
O(11)	39(3)	58(3)	35(2)	1(2)	-2(2)	4(2)
O(12)	43(4)	61(3)	36(2)	-13(2)	-2(2)	-12(2)
O(13)	89(6)	51(3)	83(4)	-18(3)	-20(4)	-4(3)
O(14)	182(10)	77(5)	58(4)	-23(3)	-43(5)	78(6)
O(15)	135(7)	55(4)	66(4)	-2(3)	1(4)	10(4)
O(16)	71(6)	105(5)	75(4)	-21(4)	24(4)	-23(4)
O(17)	76(5)	93(5)	64(4)	-15(3)	-2(3)	-6(4)
O(18)	94(6)	54(3)	70(4)	-5(3)	30(4)	-11(3)
C(1)	46(5)	35(4)	51(4)	-11(3)	1(3)	-12(3)
C(2)	43(5)	44(4)	45(4)	-5(3)	5(3)	-15(3)
C(3)	43(5)	40(4)	31(3)	-3(3)	9(3)	-2(3)

C(4)	49(5)	39(4)	33(3)	-5(3)	-7(3)	-7(3)
C(5)	37(5)	45(4)	36(3)	-14(3)	0(3)	-1(3)
C(6)	36(5)	44(4)	42(4)	-6(3)	-6(3)	-11(3)
C(7)	45(6)	74(5)	46(4)	-3(4)	2(4)	-39(4)
C(8)	37(5)	85(6)	38(4)	-10(4)	5(3)	-25(4)
C(9)	30(5)	64(5)	35(3)	0(3)	3(3)	1(3)
C(10)	30(5)	54(4)	33(3)	-4(3)	-1(3)	-4(3)
C(11)	30(5)	45(4)	42(4)	-11(3)	-5(3)	3(3)
C(12)	37(5)	35(3)	39(3)	-10(3)	-7(3)	-2(3)
C(13)	51(6)	38(4)	41(4)	12(3)	15(3)	18(4)
C(14)	32(5)	57(4)	33(3)	2(3)	0(3)	10(4)
C(15)	31(5)	87(6)	46(4)	1(4)	-5(3)	-5(4)
C(16)	46(6)	68(5)	49(4)	-17(4)	-10(4)	-19(4)
C(17)	75(7)	45(4)	56(5)	-22(4)	13(4)	-17(4)
C(18)	67(7)	42(4)	52(4)	-3(3)	17(4)	-13(4)
C(19)	63(6)	40(4)	53(4)	19(3)	8(4)	14(4)
C(20)	45(6)	59(5)	45(4)	11(4)	2(4)	18(4)
C(21)	46(6)	90(7)	49(4)	5(4)	-23(4)	-17(5)
C(22)	69(7)	78(6)	35(4)	-10(4)	-4(4)	-30(5)
C(23)	57(6)	60(5)	61(5)	-37(4)	11(4)	-8(4)
C(24)	52(6)	37(4)	69(5)	-17(3)	10(4)	-16(4)
C(25)	73(9)	111(9)	77(7)	-22(6)	-25(6)	9(7)
C(26)	100(9)	68(6)	55(5)	8(4)	-7(5)	-13(6)
C(27)	214(15)	48(5)	67(6)	20(5)	-1(7)	-59(7)
C(28)	320(20)	54(6)	57(6)	4(5)	-78(10)	1(9)
C(29)	64(8)	139(10)	63(6)	-8(6)	-6(5)	-48(7)
C(30)	129(12)	133(10)	98(8)	-70(7)	72(7)	-103(9)
C(31)	81(8)	69(6)	62(5)	28(5)	13(5)	11(5)
C(32)	72(7)	65(5)	73(5)	-35(4)	-53(5)	36(5)
C(33)	106(10)	124(9)	53(5)	-44(5)	37(5)	-90(8)
C(34)	58(7)	66(5)	59(5)	9(4)	17(4)	-12(4)
C(35)	223(17)	46(5)	105(9)	-9(5)	-99(10)	-22(7)
C(36)	54(7)	51(5)	84(7)	-11(4)	-14(5)	-3(4)
N(1)	53(6)	54(4)	38(4)	-3(4)	9(4)	-11(4)
N(2)	65(6)	34(4)	67(6)	-4(4)	-6(4)	-1(4)
N(3)	36(4)	46(3)	38(3)	1(2)	1(3)	2(3)
N(4)	44(5)	58(4)	84(5)	-32(4)	-7(4)	6(3)
N(5)	30(5)	83(6)	106(7)	35(5)	-6(4)	-5(4)
N(6)	87(9)	74(6)	126(9)	-13(5)	36(6)	-25(5)

Tabelle 80: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5.70}\text{Sb}_{1.30}) \cdot 6\text{NH}_3$.

5.1.12 $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	2001(1)	3657(1)	1924(1)	40(1)	C(30)	3186(8)	6302(8)	5061(5)	59(4)
As(2)	1261(1)	2636(1)	1168(1)	38(1)	C(31)	3296(10)	5891(10)	5652(6)	88(6)
C(1AS)	1619(7)	1547(8)	1630(6)	55(3)	C(32)	3082(6)	4785(8)	3514(6)	53(3)
As(3)	3081(1)	3145(1)	2148(1)	46(1)	C(33)	3820(6)	4890(8)	3755(6)	52(3)
As(4)	1767(1)	4761(1)	1181(1)	42(1)	C(34)	4148(7)	4035(8)	3888(6)	59(4)
As(5)	1774(1)	2518(1)	496(1)	40(1)	C(35)	4903(9)	4058(12)	4168(11)	117(8)
As(6)	2938(1)	2979(1)	1139(1)	39(1)	C(36)	2724(6)	6114(8)	2876(5)	48(3)

As(7)	2079(1)	4029(1)	501(1)	40(1)	C(37)	2352(7)	6932(9)	2699(6)	57(4)
As(8)	4456(1)	7516(1)	3738(1)	56(1)	C(38)	2412(7)	7334(9)	2156(5)	55(3)
As(9)	5277(1)	6565(1)	3667(1)	63(1)	C(39)	2111(7)	8225(9)	2000(6)	64(4)
C(2AS)	5786(14)	6277(11)	4555(7)	146(12)	N(4A)	6359(9)	9327(14)	6608(8)	38(4)
As(10)	5154(1)	8443(1)	4542(1)	57(1)	C(40A)	6570(20)	9530(30)	7282(10)	35(5)
As(11)	4231(1)	8234(1)	2800(1)	49(1)	C(41A)	6187(13)	9668(17)	5969(10)	65(6)
As(12)	6085(1)	7570(1)	3655(1)	68(1)	C(42A)	6762(11)	10274(14)	6142(10)	49(5)
As(13)	5921(1)	8820(1)	4181(1)	54(1)	C(43A)	6614(14)	10796(18)	5574(12)	53(6)
As(14)	5318(1)	8699(1)	3041(1)	58(1)	C(44A)	7200(20)	11310(20)	5620(20)	84(13)
N(1)	3906(4)	5975(5)	1561(3)	32(2)	C(45A)	6608(11)	8546(17)	6401(11)	44(6)
C(1)	3706(6)	5720(7)	2057(4)	42(3)	C(46A)	7356(10)	8553(14)	6608(10)	43(4)
C(2)	4623(5)	6233(8)	1847(5)	40(3)	C(47A)	7576(19)	7673(17)	6502(13)	60(7)
C(3)	5122(6)	5561(8)	2196(5)	44(3)	C(48A)	7249(15)	7378(19)	5833(12)	63(6)
C(4)	5820(6)	5854(8)	2367(5)	47(3)	C(49A)	5606(10)	9380(16)	6217(10)	48(5)
C(5)	6335(7)	5234(9)	2768(6)	66(4)	C(50A)	5228(18)	8740(30)	6390(20)	74(6)
C(6)	3764(6)	5214(7)	1142(5)	41(3)	C(51A)	4571(13)	8290(20)	6143(17)	73(7)
C(7)	3982(6)	5314(7)	642(5)	43(3)	C(52A)	3970(15)	8690(20)	6149(14)	76(7)
C(8)	3804(9)	4539(8)	231(6)	64(4)	N(4B)	6374(9)	9127(12)	6471(9)	38(4)
C(9)	4029(9)	4612(12)	-255(7)	90(5)	C(40B)	6570(20)	9450(30)	7119(10)	35(5)
C(10)	3486(6)	6738(6)	1211(5)	35(3)	C(41B)	6559(17)	10016(15)	6326(11)	65(6)
C(11)	2761(5)	6574(7)	808(5)	38(3)	C(42B)	6421(11)	10155(14)	5668(9)	49(5)
C(12)	2358(5)	7408(7)	616(4)	36(3)	C(43B)	6873(15)	10715(14)	5524(13)	53(6)
C(13)	1624(6)	7217(8)	223(6)	52(3)	C(44B)	6990(30)	11635(17)	5720(20)	84(13)
N(2)	-212(5)	4689(6)	1159(3)	38(2)	C(45B)	6920(13)	8454(16)	6640(9)	44(6)
C(14)	-203(6)	4350(8)	589(4)	44(3)	C(46B)	6904(11)	7972(14)	6089(9)	43(4)
C(15)	187(6)	5517(7)	1345(5)	41(3)	C(47B)	7494(17)	7360(20)	6288(12)	60(7)
C(16)	-89(6)	6256(7)	886(5)	43(3)	C(48B)	7447(16)	6857(19)	5735(12)	63(6)
C(17)	392(6)	6995(8)	1124(6)	49(3)	C(49B)	5812(11)	8500(14)	6378(11)	48(5)
C(18)	178(7)	7737(8)	679(6)	51(3)	C(50B)	5218(12)	8890(30)	6410(20)	74(6)
C(19)	-933(6)	4803(8)	1010(4)	38(3)	C(51B)	4535(16)	8600(20)	5950(16)	73(7)
C(20)	-1051(6)	5167(9)	1536(5)	49(3)	C(52B)	4119(17)	7960(20)	6072(14)	76(7)
C(21)	-1780(6)	5364(7)	1321(5)	45(3)	H(1A1)	1440	1064	1350	82
C(22)	-2215(7)	4603(8)	1099(6)	61(4)	H(1A2)	1490	1499	1959	82
C(23)	149(6)	4073(7)	1694(5)	41(3)	H(1A3)	2103	1546	1807	82
C(24)	-153(6)	3206(7)	1634(6)	46(3)	H(2A1)	6184	5956	4624	219
C(25)	254(7)	2711(8)	2215(6)	57(4)	H(2A2)	5509	5933	4681	219
C(26)	29(8)	1805(9)	2176(9)	90(6)	H(2A3)	5915	6802	4797	219
N(3)	2667(4)	5595(6)	3379(4)	43(2)	H(1A)	3958	5216	2274	63
C(27)	1953(4)	5317(9)	3163(6)	60(4)	H(1B)	3232	5592	1867	63
C(28)	2897(6)	6139(8)	3950(5)	48(3)	H(1C)	3802	6189	2348	63
C(29)	2960(7)	5684(9)	4523(6)	56(4)	H(2A)	4722	6445	1517	48
H(2B)	4686	6714	2128	48	H(25A)	723	2719	2299	69
H(3A)	5024	5041	1943	53	H(25B)	224	2993	2562	69
H(3B)	5086	5419	2572	53	H(26A)	-408	1790	2164	135
H(4A)	5865	5943	1989	57	H(26B)	346	1490	2534	135
H(4B)	5898	6406	2582	57	H(26C)	3	1543	1803	135
H(5A)	6361	5239	3178	99	H(27A)	1910	5049	3503	90
H(5B)	6765	5393	2796	99	H(27B)	1829	4910	2827	90
H(5C)	6215	4663	2593	99	H(27C)	1662	5813	3021	90
H(6A)	3282	5100	946	49	H(28A)	2582	6616	3861	57
H(6B)	3989	4711	1394	49	H(28B)	3332	6386	4040	57
H(7A)	3767	5822	392	51	H(29A)	3285	5216	4627	67

H(7B)	4467	5403	834	51	H(29B)	2528	5435	4443	67
H(8A)	4009	4031	484	77	H(30A)	3602	6576	5118	71
H(8B)	3318	4460	33	77	H(30B)	2848	6753	4958	71
H(9A)	3857	5138	-487	135	H(31A)	2877	5655	5609	132
H(9B)	3864	4125	-534	135	H(31B)	3460	6316	5980	132
H(9C)	4514	4619	-63	135	H(31C)	3622	5434	5753	132
H(10A)	3525	7180	1513	42	H(32A)	3005	4446	3815	63
H(10B)	3677	6974	953	42	H(32B)	2914	4448	3132	63
H(11A)	2586	6210	1030	45	H(33A)	3912	5190	3448	62
H(11B)	2707	6265	437	45	H(33B)	3999	5236	4134	62
H(12A)	2420	7727	986	43	H(34A)	3974	3706	3502	70
H(12B)	2521	7766	381	43	H(34B)	4022	3727	4172	70
H(13A)	1561	6922	-151	78	H(35A)	5071	3481	4183	175
H(13B)	1374	7750	115	78	H(35B)	5086	4288	4585	175
H(13C)	1465	6856	454	78	H(35C)	5035	4418	3918	175
H(14A)	-418	3792	488	66	H(36A)	3198	6238	3012	58
H(14B)	256	4295	659	66	H(36B)	2570	5754	2505	58
H(14C)	-440	4742	248	66	H(37A)	2531	7327	3052	69
H(15A)	642	5394	1411	49	H(37B)	1880	6828	2585	69
H(15B)	217	5706	1741	49	H(38A)	2885	7365	2254	65
H(16A)	-142	6076	480	52	H(38B)	2187	6963	1792	65
H(16B)	-527	6430	842	52	H(39A)	1675	8222	1990	95
H(17A)	837	6802	1195	59	H(39B)	2065	8395	1598	95
H(17B)	425	7186	1521	59	H(39C)	2401	8627	2311	95
H(18A)	167	7558	292	77	H(40A)	7013	9793	7461	52
H(18B)	493	8206	854	77	H(40B)	6594	9000	7502	52
H(18C)	-264	7926	603	77	H(40C)	6255	9917	7314	52
H(19A)	-1157	4246	889	46	H(41A)	6187	9215	5690	78
H(19B)	-1143	5186	652	46	H(41B)	5756	9967	5784	78
H(20A)	-899	4752	1875	58	H(42A)	7180	9955	6271	59
H(20B)	-788	5693	1692	58	H(42B)	6804	10647	6482	59
H(21A)	-1833	5622	1664	54	H(43A)	6464	10411	5217	64
H(21B)	-1926	5788	987	54	H(43B)	6246	11191	5502	64
H(22A)	-2232	4408	713	92	H(44A)	7082	11583	5223	126
H(22B)	-2662	4751	1032	92	H(44B)	7576	10925	5717	126
H(22C)	-2038	4149	1405	92	H(44C)	7317	11737	5937	126
H(23A)	607	4000	1751	49	H(45A)	6372	8513	5949	53
H(23B)	179	4341	2071	49	H(45B)	6496	8030	6565	53
H(24A)	-158	2906	1278	55	H(46A)	7461	8985	6373	51
H(24B)	-615	3260	1570	55	H(46B)	7596	8702	7047	51
H(47A)	8061	7681	6653	72	H(43D)	6703	10708	5074	64
H(47B)	7477	7253	6749	72	H(44D)	7347	11866	5645	126
H(48A)	6772	7314	5689	95	H(44E)	7116	11674	6160	126
H(48B)	7439	6832	5803	95	H(44F)	6585	11961	5488	126
H(48C)	7328	7800	5581	95	H(45C)	7356	8736	6861	53
H(49A)	5456	9957	6258	58	H(45D)	6878	8039	6923	53
H(49B)	5499	9296	5782	58	H(46C)	6487	7646	5886	51
H(50A)	5540	8253	6526	89	H(46D)	6915	8384	5789	51
H(50B)	5260	8985	6774	89	H(47C)	7497	6967	6603	72
H(51A)	4649	7744	6369	87	H(47D)	7912	7691	6471	72
H(51B)	4446	8140	5712	87	H(48D)	7033	6535	5554	95
H(52A)	4069	8831	6571	114	H(48E)	7822	6464	5868	95

H(52B)	3599	8289	5980	114	H(48F)	7458	7250	5429	95
H(52C)	3853	9207	5901	114	H(49C)	5662	8221	5975	58
H(40D)	6456	9026	7347	52	H(49D)	5996	8053	6696	58
H(40E)	6326	9981	7095	52	H(50C)	5263	8779	6820	89
H(40F)	7044	9567	7330	52	H(50D)	5241	9509	6362	89
H(41C)	6312	10449	6433	78	H(51C)	4578	8390	5590	87
H(41D)	7036	10113	6593	78	H(51D)	4263	9124	5814	87
H(42C)	5969	10393	5447	59	H(52D)	4408	7531	6363	114
H(42D)	6412	9590	5489	59	H(52E)	3820	7677	5688	114
H(43C)	7312	10435	5701	64	H(52F)	3859	8242	6246	114

Tabelle 81: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	42(1)	50(1)	31(1)	-4(1)	18(1)	-3(1)
As(2)	36(1)	41(1)	42(1)	0(1)	20(1)	-3(1)
C(1AS)	51(8)	66(9)	56(8)	-1(7)	32(7)	0(7)
As(3)	37(1)	59(1)	30(1)	5(1)	6(1)	4(1)
As(4)	35(1)	38(1)	52(1)	2(1)	19(1)	1(1)
As(5)	38(1)	49(1)	33(1)	-8(1)	16(1)	-7(1)
As(6)	31(1)	49(1)	38(1)	0(1)	16(1)	2(1)
As(7)	36(1)	51(1)	30(1)	7(1)	12(1)	-2(1)
As(8)	55(1)	66(1)	47(1)	-10(1)	25(1)	-20(1)
As(9)	90(1)	41(1)	37(1)	-1(1)	9(1)	6(1)
C(2AS)	250(30)	63(11)	49(10)	10(8)	8(13)	42(15)
As(10)	62(1)	67(1)	39(1)	-13(1)	19(1)	-5(1)
As(11)	43(1)	49(1)	38(1)	-2(1)	5(1)	4(1)
As(12)	44(1)	88(1)	64(1)	-15(1)	18(1)	11(1)
As(13)	45(1)	56(1)	47(1)	-8(1)	10(1)	-10(1)
As(14)	57(1)	72(1)	44(1)	7(1)	22(1)	-12(1)
N(1)	34(5)	34(5)	31(5)	-1(4)	16(4)	-4(4)
C(1)	37(7)	51(7)	44(7)	8(5)	24(6)	7(6)
C(2)	28(6)	59(7)	29(6)	-7(5)	11(5)	-1(6)
C(3)	44(8)	51(7)	34(6)	0(5)	15(6)	-3(6)
C(4)	35(7)	66(8)	35(6)	2(6)	10(5)	-1(6)
C(5)	47(9)	76(10)	48(8)	7(7)	-1(7)	1(8)
C(6)	38(7)	41(6)	40(6)	2(5)	14(5)	-8(6)
C(7)	49(8)	44(7)	35(6)	-9(5)	19(6)	-3(6)
C(8)	95(12)	44(8)	54(8)	-5(6)	35(8)	4(8)
C(9)	77(12)	114(14)	79(11)	-37(10)	35(10)	-10(11)
C(10)	43(7)	28(6)	33(5)	2(5)	16(5)	-1(5)
C(11)	35(7)	43(6)	32(6)	-10(5)	12(5)	-8(5)
C(12)	42(7)	40(6)	29(5)	0(5)	19(5)	-3(5)
C(13)	51(8)	53(8)	61(8)	10(6)	34(7)	5(6)
N(2)	35(6)	48(6)	32(5)	-3(4)	16(4)	-3(5)
C(14)	36(7)	63(8)	34(6)	-12(6)	17(5)	9(6)
C(15)	36(7)	48(7)	39(6)	-7(5)	18(5)	-7(6)
C(16)	41(7)	48(7)	31(6)	2(5)	7(5)	0(6)
C(17)	45(8)	52(7)	51(7)	0(6)	23(6)	-5(6)
C(18)	54(8)	56(8)	52(7)	0(6)	32(7)	-8(6)
C(19)	38(7)	53(7)	22(5)	0(5)	13(5)	3(6)
C(20)	35(7)	69(8)	40(7)	-7(6)	15(6)	0(6)
C(21)	46(8)	43(7)	48(7)	3(6)	23(6)	7(6)

C(22)	49(9)	62(9)	70(9)	-15(7)	25(7)	-5(7)
C(23)	27(6)	57(7)	34(6)	6(5)	11(5)	8(6)
C(24)	39(7)	43(7)	60(7)	-2(6)	26(6)	0(6)
C(25)	57(9)	53(8)	57(8)	5(6)	21(7)	3(7)
C(26)	53(10)	58(9)	123(14)	29(10)	8(10)	-1(8)
N(3)	32(6)	67(7)	30(5)	-8(5)	14(4)	11(5)
C(27)	41(8)	89(10)	50(7)	-19(7)	21(7)	-15(8)
C(28)	44(8)	65(8)	30(6)	-6(6)	13(5)	7(6)
C(29)	60(9)	66(9)	48(7)	10(6)	30(7)	21(7)
C(30)	81(10)	62(8)	36(7)	-4(6)	26(7)	25(8)
C(31)	159(18)	74(10)	47(8)	23(7)	61(10)	59(11)
C(32)	46(8)	62(8)	42(7)	-12(6)	13(6)	-1(7)
C(33)	37(7)	60(8)	57(8)	-6(6)	20(6)	5(6)
C(34)	57(9)	53(8)	58(8)	-9(7)	19(7)	3(7)
C(35)	64(12)	87(13)	210(20)	20(14)	71(15)	8(10)
C(36)	43(7)	77(9)	24(6)	-17(6)	14(5)	-9(7)
C(37)	59(9)	72(9)	46(7)	0(7)	29(7)	13(8)
C(38)	44(8)	80(10)	39(7)	-4(6)	19(6)	-4(7)
C(39)	59(9)	81(10)	55(8)	7(7)	30(7)	25(8)
N(4A)	36(6)	66(8)	22(8)	-17(7)	21(5)	-1(6)
C(40A)	47(7)	46(7)	20(9)	-6(8)	23(8)	-3(6)
C(41A)	63(10)	66(10)	63(9)	9(7)	25(7)	-2(8)
C(42A)	25(10)	31(9)	60(11)	0(9)	-8(8)	-13(8)
C(43A)	58(11)	57(8)	51(7)	7(6)	30(7)	2(8)
C(44A)	130(30)	29(19)	69(17)	0(17)	27(16)	-30(20)
C(45A)	50(20)	45(10)	23(15)	-8(11)	7(12)	-27(13)
C(46A)	37(10)	47(10)	36(9)	2(8)	10(8)	2(8)
C(47A)	93(16)	50(20)	70(20)	-4(14)	65(17)	-1(16)
C(48A)	69(15)	67(15)	78(14)	-7(13)	55(12)	19(12)
C(49A)	52(12)	50(10)	43(9)	-1(8)	22(9)	15(9)
C(50A)	59(10)	97(16)	78(10)	-29(12)	41(9)	-43(10)
C(51A)	62(9)	79(12)	82(11)	10(8)	38(8)	1(8)
C(52A)	65(15)	106(19)	70(13)	-6(16)	42(12)	-17(17)
N(4B)	36(6)	66(8)	22(8)	-17(7)	21(5)	-1(6)
C(40B)	47(7)	46(7)	20(9)	-6(8)	23(8)	-3(6)
C(41B)	63(10)	66(10)	63(9)	9(7)	25(7)	-2(8)
C(42B)	25(10)	31(9)	60(11)	0(9)	-8(8)	-13(8)
C(43B)	58(11)	57(8)	51(7)	7(6)	30(7)	2(8)
C(44B)	130(30)	29(19)	69(17)	0(17)	27(16)	-30(20)
C(45B)	50(20)	45(10)	23(15)	-8(11)	7(12)	-27(13)
C(46B)	37(10)	47(10)	36(9)	2(8)	10(8)	2(8)
C(47B)	93(16)	50(20)	70(20)	-4(14)	65(17)	-1(16)
C(48B)	69(15)	67(15)	78(14)	-7(13)	55(12)	19(12)
C(49B)	52(12)	50(10)	43(9)	-1(8)	22(9)	15(9)
C(50B)	59(10)	97(16)	78(10)	-29(12)	41(9)	-43(10)
C(51B)	62(9)	79(12)	82(11)	10(8)	38(8)	1(8)
C(52B)	65(15)	106(19)	70(13)	-6(16)	42(12)	-17(17)

Tabelle 82: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$.

5.1.13 [Rb(2,2,2-crypt)]₂(As₇H) · 3NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	11074(1)	7591(1)	4271(1)	28(1)	C(21)	5188(3)	8405(6)	5883(3)	36(1)
Rb(2)	4235(1)	7549(1)	4394(1)	27(1)	C(22)	10850(4)	9147(6)	5670(3)	50(2)
As(1)	7291(1)	8478(1)	2344(1)	49(1)	C(23)	5746(3)	8824(6)	5119(3)	38(2)
As(2)	6405(1)	7279(1)	2385(1)	57(1)	C(24)	3729(3)	7849(6)	2732(3)	47(2)
As(3)	7433(1)	9223(1)	3341(1)	74(1)	C(25)	12179(3)	5492(6)	5020(3)	45(2)
As(4)	8059(1)	7065(1)	2404(1)	50(1)	C(26)	12408(3)	5635(6)	4445(3)	44(2)
As(5)	6781(1)	6209(1)	3265(1)	51(1)	C(27)	5406(3)	8366(6)	3476(3)	43(2)
As(6)	7507(1)	7525(1)	3902(1)	74(1)	C(28)	9944(3)	7138(6)	5235(3)	48(2)
As(7)	7909(1)	6117(1)	3266(1)	60(1)	C(29)	11188(3)	9956(6)	5336(3)	44(2)
O(1)	3335(2)	8945(3)	4797(2)	33(1)	C(30)	9712(3)	5810(6)	3735(3)	47(2)
O(2)	4324(2)	5410(3)	3789(2)	30(1)	C(31)	5848(3)	8458(6)	4511(3)	39(2)
O(3)	3952(2)	5511(3)	4937(2)	30(1)	C(32)	3180(3)	8722(5)	5370(3)	35(2)
O(4)	11264(2)	9472(3)	3556(2)	32(1)	C(33)	12113(3)	6124(6)	3411(3)	42(2)
O(5)	10927(2)	9879(4)	4703(2)	38(1)	C(34)	2795(3)	9178(6)	4341(3)	42(2)
O(6)	5300(2)	8647(3)	4062(2)	33(1)	C(35)	9539(3)	6361(7)	4277(3)	49(2)
O(7)	3236(2)	8551(4)	3519(2)	38(1)	C(36)	4534(4)	6447(6)	2937(3)	48(2)
O(8)	12009(2)	6585(4)	5206(2)	38(1)	H(1)	6728	6446	2002	240(70)
O(9)	10065(2)	6580(4)	3461(2)	39(1)	H(5AN)	9239	9445	3250	220(90)
O(10)	5289(2)	8098(3)	5302(2)	32(1)	H(5BN)	9662	8620	3278	120(50)
O(11)	10079(2)	6544(4)	4733(2)	41(1)	H(5CN)	9088	8488	2941	140(50)
O(12)	11908(2)	5940(4)	3973(2)	36(1)	H(6AN)	8791	9163	1224	40(20)
N(1)	4125(2)	7519(4)	5714(2)	30(1)	H(6BN)	9185	8467	1591	180(80)
N(2)	4341(2)	7570(5)	3099(2)	39(1)	H(6CN)	8662	8049	1235	140(60)
N(3)	11151(2)	7195(4)	2959(2)	34(1)	H(7AN)	7673	7417	5913	310(130)
N(4)	11005(3)	7951(5)	5571(2)	39(1)	H(7BN)	7333	7764	5276	110(40)
N(5)	9384(4)	8975(7)	3023(4)	66(2)	H(7CN)	6987	7067	5681	150(50)
N(6)	8911(4)	8542(7)	1305(4)	63(2)	H(1A)	4947	6801	6097	41
N(7)	7293(5)	7603(10)	5667(5)	114(4)	H(1B)	4724	7743	6509	41
C(1)	4758(3)	7558(6)	6091(3)	34(1)	H(2A)	3359	6544	5663	40
C(2)	3810(3)	6468(5)	5833(3)	33(1)	H(2B)	3859	6378	6273	40
C(3)	4113(3)	4489(5)	4674(3)	31(1)	H(3A)	3883	3851	4807	37
C(4)	3758(3)	8512(5)	5833(3)	34(1)	H(3B)	4565	4343	4805	37
C(5)	11429(3)	8229(5)	2758(3)	36(2)	H(4A)	4027	9187	5861	41
C(6)	3948(3)	4590(5)	4000(3)	30(1)	H(4B)	3640	8411	6228	41
C(7)	10997(3)	10498(5)	3711(3)	39(2)	H(5A)	11386	8197	2316	43
C(8)	11563(3)	6217(6)	2908(3)	41(2)	H(5B)	11880	8241	2938	43
C(9)	4807(3)	8411(6)	3024(3)	44(2)	H(6A)	4007	3852	3816	36
C(10)	10523(3)	7012(6)	2607(3)	42(2)	H(6B)	3503	4802	3874	36
C(11)	11614(3)	7670(6)	5943(3)	46(2)	H(7A)	10536	10449	3607	47
C(12)	10507(3)	7207(7)	5722(3)	54(2)	H(7B)	11130	11130	3482	47
C(13)	11207(3)	10701(5)	4371(3)	38(2)	H(8A)	11314	5518	2891	49
C(14)	3404(3)	8834(6)	2957(3)	44(2)	H(8B)	11711	6278	2525	49
C(15)	4044(3)	5412(5)	5581(3)	31(1)	H(9A)	4622	9167	3041	53
C(16)	10140(3)	6184(6)	2885(3)	43(2)	H(9B)	4902	8320	2619	53
C(17)	11141(3)	9300(5)	2917(3)	38(2)	H(10A)	10555	6736	2203	50
C(18)	2973(3)	9493(5)	3761(3)	42(2)	H(10B)	10301	7742	2554	50
C(19)	11875(3)	6570(6)	5800(3)	47(2)	H(11A)	11576	7662	6370	55
C(20)	4189(3)	5483(6)	3148(3)	44(2)	H(11B)	11914	8271	5896	55
H(12A)	10679	6441	5809	65	H(24B)	3781	8017	2318	57
H(12B)	10385	7493	6091	65	H(25A)	11813	4984	4956	54

H(13A)	11667	10646	4483	46	H(25B)	12510	5159	5333	54
H(13B)	11083	11467	4472	46	H(26A)	12733	6225	4496	52
H(14A)	3684	9496	3012	53	H(26B)	12596	4922	4342	52
H(14B)	3025	9031	2656	53	H(27A)	5586	7601	3483	52
H(15A)	4493	5306	5755	37	H(27B)	5708	8903	3361	52
H(15B)	3814	4750	5688	37	H(28A)	9606	6748	5385	57
H(16A)	9726	6089	2619	51	H(28B)	9798	7906	5109	57
H(16B)	10351	5443	2930	51	H(29A)	11143	10733	5478	53
H(17A)	11311	9940	2722	45	H(29B)	11637	9769	5413	53
H(17B)	10685	9274	2763	45	H(30A)	9960	5123	3858	56
H(18A)	2600	9756	3471	50	H(30B)	9329	5591	3444	56
H(18B)	3280	10115	3830	50	H(31A)	6200	8885	4408	46
H(19A)	12263	6410	6097	56	H(31B)	5956	7649	4522	46
H(19B)	11572	5964	5827	56	H(32A)	2903	8056	5339	42
H(20A)	3735	5590	3004	53	H(32B)	2953	9373	5493	42
H(20B)	4310	4772	2977	53	H(33A)	12380	5490	3334	51
H(21A)	4998	9164	5865	43	H(33B)	12363	6824	3438	51
H(21B)	5591	8428	6174	43	H(34A)	2556	9801	4476	50
H(22A)	10961	9316	6105	60	H(34B)	2523	8505	4279	50
H(22B)	10395	9259	5537	60	H(35A)	9330	7089	4158	59
H(23A)	6144	8783	5417	45	H(35B)	9243	5874	4436	59
H(23B)	5598	9613	5099	45	H(36A)	4984	6354	3105	58
H(24A)	3456	7180	2711	57	H(36B)	4475	6404	2493	58

Tabelle 83: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	30(1)	27(1)	29(1)	1(1)	8(1)	0(1)
Rb(2)	30(1)	25(1)	27(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
As(1)	53(1)	43(1)	53(1)	17(1)	16(1)	10(1)
As(2)	49(1)	61(1)	56(1)	13(1)	-5(1)	-8(1)
As(3)	79(1)	62(1)	82(1)	-32(1)	16(1)	-12(1)
As(4)	40(1)	50(1)	66(1)	7(1)	26(1)	7(1)
As(5)	49(1)	49(1)	59(1)	18(1)	22(1)	-2(1)
As(6)	69(1)	117(1)	34(1)	-5(1)	3(1)	-9(1)
As(7)	43(1)	60(1)	76(1)	34(1)	9(1)	13(1)
O(1)	28(2)	28(2)	42(3)	3(2)	9(2)	4(2)
O(2)	34(2)	26(2)	30(2)	-1(2)	7(2)	-2(2)
O(3)	43(2)	17(2)	30(2)	-2(2)	9(2)	1(2)
O(4)	39(2)	25(2)	35(2)	5(2)	11(2)	5(2)
O(5)	48(3)	35(3)	33(2)	-1(2)	14(2)	-6(2)
O(6)	33(2)	31(2)	38(2)	-2(2)	12(2)	0(2)
O(7)	42(2)	29(2)	39(3)	5(2)	0(2)	4(2)
O(8)	42(2)	33(3)	37(3)	5(2)	5(2)	0(2)
O(9)	33(2)	38(3)	43(3)	0(2)	5(2)	-8(2)
O(10)	31(2)	29(2)	37(2)	-3(2)	7(2)	-10(2)
O(11)	33(2)	44(3)	50(3)	-1(2)	18(2)	-3(2)
O(12)	28(2)	36(3)	43(3)	-4(2)	6(2)	3(2)
N(1)	36(2)	24(3)	32(3)	-5(2)	9(2)	-2(2)
N(2)	49(3)	38(3)	32(3)	0(3)	11(2)	-8(3)
N(3)	46(3)	27(3)	30(3)	-4(2)	11(2)	-3(2)
N(4)	51(3)	39(3)	32(3)	3(2)	16(3)	-2(3)

N(5)	72(5)	40(4)	86(6)	9(4)	19(4)	4(4)
N(6)	78(5)	35(4)	83(6)	0(4)	33(5)	8(4)
N(7)	92(7)	143(10)	93(8)	37(7)	-12(5)	-27(7)
C(1)	39(3)	34(4)	27(3)	2(3)	6(3)	3(3)
C(2)	43(4)	27(3)	31(3)	2(3)	13(3)	-7(3)
C(3)	34(3)	25(3)	33(3)	6(3)	6(3)	3(3)
C(4)	38(3)	30(3)	35(4)	-2(3)	9(3)	-1(3)
C(5)	44(4)	31(4)	33(4)	0(3)	11(3)	-5(3)
C(6)	34(3)	17(3)	39(4)	-2(3)	8(3)	-1(2)
C(7)	42(4)	26(4)	51(4)	4(3)	13(3)	6(3)
C(8)	53(4)	33(4)	42(4)	-9(3)	21(3)	-2(3)
C(9)	55(4)	43(4)	38(4)	3(3)	20(3)	-10(3)
C(10)	45(4)	48(4)	30(4)	0(3)	0(3)	-4(3)
C(11)	54(4)	54(5)	28(3)	1(3)	4(3)	-13(4)
C(12)	60(5)	64(5)	46(4)	2(4)	31(4)	-6(4)
C(13)	37(3)	25(3)	56(4)	4(3)	18(3)	-1(3)
C(14)	57(4)	42(4)	30(4)	13(3)	4(3)	-1(3)
C(15)	40(3)	27(3)	27(3)	5(2)	8(3)	-3(3)
C(16)	43(4)	45(4)	37(4)	-5(3)	1(3)	-4(3)
C(17)	46(4)	35(4)	30(4)	7(3)	4(3)	-4(3)
C(18)	40(4)	29(4)	50(4)	3(3)	-7(3)	3(3)
C(19)	50(4)	53(5)	36(4)	13(3)	6(3)	-6(3)
C(20)	61(4)	40(4)	32(4)	-6(3)	10(3)	-7(3)
C(21)	35(3)	42(4)	28(3)	-2(3)	0(3)	-1(3)
C(22)	70(5)	45(4)	39(4)	-9(3)	21(4)	6(4)
C(23)	32(3)	36(4)	43(4)	3(3)	6(3)	-8(3)
C(24)	66(5)	48(4)	27(3)	7(3)	7(3)	-11(4)
C(25)	45(4)	30(4)	59(5)	9(3)	9(3)	3(3)
C(26)	38(4)	33(4)	58(5)	-3(3)	4(3)	8(3)
C(27)	48(4)	42(4)	47(4)	-8(3)	24(3)	-12(3)
C(28)	47(4)	54(5)	50(4)	1(3)	29(4)	-4(3)
C(29)	59(4)	32(4)	41(4)	-5(3)	8(3)	4(3)
C(30)	40(4)	39(4)	63(5)	-6(3)	14(3)	-17(3)
C(31)	33(3)	28(4)	56(4)	3(3)	12(3)	-4(3)
C(32)	33(3)	31(4)	43(4)	-3(3)	14(3)	0(3)
C(33)	43(4)	37(4)	52(4)	-8(3)	20(3)	1(3)
C(34)	25(3)	35(4)	59(5)	-4(3)	-5(3)	3(3)
C(35)	29(3)	57(5)	62(5)	-3(4)	14(3)	-12(3)
C(36)	72(5)	40(4)	39(4)	-8(3)	27(4)	-3(4)

Tabelle 84: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$.

5.1.14 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	1677(1)	1028(1)	1786(1)	39(1)	C(22K)	3346(13)	687(11)	190(20)	62(7)
As(3)	1826(1)	2500	893(1)	37(1)	C(23K)	3557(10)	1333(10)	2020(20)	45(5)
As(1)	1355(1)	2684(1)	-1292(1)	32(1)	C(24K)	3244(8)	1728(6)	2940(20)	54(4)
Sb(2)	536(1)	1822(1)	-1057(1)	32(1)	H(2)	340	2377	-3963	53
As(4)	622(1)	3462(1)	-957(2)	36(1)	H(3)	-490	2562	-5511	61
As(5)	-82(1)	2149(1)	1107(1)	41(1)	H(4)	-1595	2367	-5007	68
As(6)	878(1)	2555(9)	2327(1)	39(2)	H(5)	-1867	1969	-2896	65

As(7)	101(1)	3192(1)	1083(1)	38(1)	H(6)	-1020	1738	-1363	50
C(1)	-259(6)	2037(5)	-2473(12)	33(3)	H(1AN)	-970(80)	3690(80)	-3030(150)	107
C(2)	-104(7)	2288(5)	-3745(12)	44(3)	H(1BN)	-740(70)	3310(80)	-2000(200)	107
C(3)	-599(7)	2401(17)	-4657(11)	50(9)	H(1CN)	-1360(110)	3210(70)	-2690(190)	107
C(4)	-1259(7)	2284(7)	-4364(14)	57(4)	H(1K1)	2701	1958	3256	61
C(5)	-1419(8)	2045(7)	-3121(14)	54(4)	H(1K2)	3373	1793	4014	61
C(6)	-911(7)	1915(6)	-2199(14)	42(3)	H(2K1)	2737	1114	5372	61
N(1)	-1122(9)	3499(7)	-2275(16)	71(4)	H(2K2)	2530	1757	5662	61
O(1)	3034(4)	1210(4)	2801(10)	42(2)	H(3K1)	1430	1565	6166	67
O(2)	1898(6)	1343(5)	4482(10)	44(3)	H(3K2)	1588	904	6069	67
O(3)	816(6)	627(6)	4199(13)	50(3)	H(4K1)	456	1097	5718	64
O(4)	644(7)	114(7)	1553(15)	55(3)	H(4K2)	650	1456	4392	64
O(5)	1781(9)	-10(8)	-138(13)	44(3)	H(5K1)	-15	764	3113	74
O(6)	2834(5)	762(4)	143(11)	43(2)	H(5K2)	-125	356	4394	74
C(1K)	2938(14)	1647(11)	3710(30)	51(6)	H(7K1)	339	-539	415	71
C(2K)	2540(8)	1456(8)	4967(17)	51(4)	H(7K2)	1027	-651	1177	71
C(3K)	1444(10)	1237(8)	5540(20)	56(4)	H(6K1)	537	-338	3261	77
C(4K)	784(13)	1137(11)	4980(20)	53(6)	H(6K2)	-146	-210	2502	77
C(5K)	182(9)	453(9)	3646(19)	62(5)	H(8K1)	1158	-447	-1277	79
C(7K)	762(7)	-365(7)	691(18)	59(4)	H(8K2)	918	185	-958	79
C(6K)	286(13)	-47(12)	2760(30)	64(7)	H(9K1)	1892	511	-1738	64
C(8K)	1140(13)	-150(11)	-570(30)	66(7)	H(9K2)	2220	-97	-1961	64
C(9K)	2149(8)	209(8)	-1291(15)	53(4)	H(10A)	3105	117	-622	108
C(10K)	2816(16)	440(20)	-830(40)	90(15)	H(10B)	3015	642	-1613	108
C(11K)	3462(9)	902(9)	650(20)	46(5)	H(11A)	3756	1004	-118	55
C(12K)	3418(11)	1385(11)	1620(20)	68(8)	H(11B)	3655	571	1113	55
O(7)	2809(10)	1442(7)	3850(20)	56(4)	H(12A)	3866	1502	1903	81
O(8)	1492(7)	1279(5)	4732(15)	55(3)	H(12B)	3201	1711	1171	81
O(9)	660(7)	441(6)	3642(14)	58(3)	H(13A)	2251	2097	4153	67
O(10)	992(6)	57(6)	951(14)	69(3)	H(13B)	2814	2008	5280	67
O(11)	2320(5)	196(5)	31(11)	56(3)	H(14A)	2228	1158	6020	87
O(12)	3102(5)	1085(5)	1117(12)	54(3)	H(14B)	1816	1725	6294	87
C(13K)	2490(8)	1811(9)	4696(17)	56(4)	H(15A)	804	1296	6140	67
C(14K)	2001(10)	1479(9)	5578(16)	72(6)	H(15B)	1136	689	5926	67
C(15K)	974(15)	1030(12)	5450(20)	56(6)	H(16A)	35	739	4991	92
C(16K)	427(9)	871(11)	4480(20)	77(6)	H(16B)	297	1201	3927	92
C(17K)	180(13)	266(15)	2640(40)	83(10)	H(17A)	42	594	2082	100
C(18K)	487(10)	-173(12)	1740(30)	66(6)	H(17B)	-215	110	3091	100
C(19K)	1306(14)	-312(12)	50(30)	77(8)	H(18A)	669	-479	2316	79
C(20K)	1808(15)	-16(13)	-770(30)	57(6)	H(18B)	146	-338	1146	79
C(21K)	2853(16)	366(16)	-740(30)	64(12)	H(19A)	974	-483	-558	93
H(19B)	1519	-619	572	93	H(22B)	3668	881	-402	74
H(20A)	1993	-281	-1448	68	H(23A)	3900	1532	1486	54
H(20B)	1597	298	-1267	68	H(23B)	3777	1032	2548	54
H(21A)	2703	616	-1486	77	H(24A)	3587	1930	3467	65
H(21B)	3072	33	-1149	77	H(24B)	2992	2011	2413	65
H(22A)	3595	401	717	74					

Tabelle 85: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$.

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	36(1)	39(1)	43(1)	4(1)	1(1)	8(1)

As(3)	28(1)	39(1)	43(1)	0	-5(1)	0
As(1)	30(1)	34(1)	32(1)	3(1)	7(1)	0(1)
Sb(2)	37(1)	27(1)	31(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
As(4)	39(1)	29(1)	39(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
As(5)	36(1)	55(1)	33(1)	-1(1)	5(1)	-19(1)
As(6)	39(1)	51(7)	27(1)	1(1)	-2(1)	-10(2)
As(7)	30(1)	47(1)	36(1)	-11(1)	5(1)	1(1)
C(1)	39(6)	29(7)	32(5)	-8(5)	-6(5)	0(5)
C(2)	55(7)	44(8)	35(6)	-11(5)	2(5)	6(5)
C(3)	70(7)	50(30)	28(5)	-3(7)	-1(5)	7(9)
C(4)	53(8)	70(12)	47(7)	-15(7)	-21(6)	4(6)
C(5)	48(8)	68(11)	46(8)	-16(7)	3(7)	-7(8)
C(6)	44(7)	41(8)	40(7)	2(6)	-6(6)	-5(6)
N(1)	90(11)	50(9)	73(10)	-14(8)	-11(8)	13(8)
O(1)	35(5)	34(5)	57(6)	5(4)	-16(4)	-5(4)
O(2)	50(6)	48(6)	35(6)	-3(4)	0(5)	14(5)
O(3)	37(7)	63(8)	52(7)	-17(6)	4(5)	11(6)
O(4)	39(7)	61(9)	64(8)	-21(7)	6(6)	-15(6)
O(5)	37(6)	43(7)	51(7)	-7(8)	-1(7)	-1(5)
O(6)	25(5)	40(6)	62(6)	2(5)	-2(5)	6(4)
C(1K)	59(14)	42(16)	53(11)	32(13)	-5(10)	-1(10)
C(2K)	63(10)	46(10)	44(9)	3(8)	-20(8)	-2(8)
C(3K)	62(12)	56(11)	50(11)	-34(9)	4(10)	-1(9)
C(4K)	61(16)	47(13)	52(14)	-9(10)	6(11)	18(10)
C(5K)	37(10)	87(14)	61(11)	-14(10)	12(7)	6(8)
C(7K)	46(8)	42(9)	89(12)	-26(9)	-1(8)	-21(7)
C(6K)	32(11)	90(20)	69(14)	3(16)	9(10)	-25(12)
C(8K)	65(13)	46(13)	86(18)	-24(12)	-8(12)	-1(9)
C(9K)	60(9)	60(11)	39(8)	-10(7)	7(7)	9(8)
C(10K)	56(17)	110(30)	100(30)	40(20)	-27(15)	-43(17)
C(11K)	21(8)	57(14)	61(13)	21(10)	-3(8)	8(9)
C(12K)	59(12)	66(14)	78(15)	43(11)	-48(11)	-38(11)
O(7)	65(9)	39(10)	63(11)	18(9)	-9(8)	-2(7)
O(8)	71(9)	61(8)	32(6)	-23(6)	-3(7)	26(7)
O(9)	44(8)	72(9)	58(8)	-20(6)	12(6)	-3(6)
O(10)	48(6)	79(10)	81(8)	-20(7)	17(6)	-10(6)
O(11)	59(6)	47(7)	62(6)	-12(5)	7(5)	0(5)
O(12)	40(5)	47(6)	75(7)	10(6)	15(6)	13(5)
C(13K)	58(9)	55(11)	55(9)	-1(9)	-16(8)	6(8)
C(14K)	90(14)	88(15)	39(8)	-17(9)	-21(8)	39(12)
C(15K)	71(17)	57(14)	41(12)	-10(10)	14(11)	22(12)
C(16K)	43(9)	120(20)	71(12)	2(13)	15(9)	28(12)
C(17K)	26(9)	130(30)	90(20)	-20(20)	7(10)	-10(15)
C(18K)	42(10)	79(17)	76(15)	-12(14)	8(10)	-13(11)
C(19K)	76(17)	65(18)	92(19)	-30(14)	41(15)	-19(13)
C(20K)	54(12)	51(11)	66(15)	-7(15)	8(15)	-6(8)
C(21K)	66(18)	80(20)	42(12)	11(12)	34(12)	39(16)
C(22K)	47(14)	70(16)	68(15)	5(11)	23(12)	0(11)
C(23K)	41(8)	44(8)	50(8)	9(7)	-1(7)	3(6)
C(24K)	46(8)	37(8)	80(12)	11(8)	-28(8)	-5(7)

Tabelle 86: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$.

5.1.15 [Cs(18-Krone-6)]₂[Cs(18-Krone-6)₂]₂(As₆SbPh)₂ · 5NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(4)	2875(1)	14706(1)	9844(1)	39(1)	O(35)	5395(6)	11762(14)	7859(10)	195(8)
O(13)	2246(4)	13829(6)	11111(4)	57(2)	O(36)	6380(11)	11289(10)	7261(7)	180(7)
O(14)	4160(5)	13162(7)	10203(5)	78(3)	C(11A)	5918(6)	8198(9)	6477(6)	67(3)
O(15)	3843(4)	16151(6)	10679(4)	63(2)	C(11C)	4055(16)	9631(11)	7998(9)	148(8)
O(16)	2911(4)	15485(6)	11432(4)	59(2)	C(11D)	6626(8)	11064(13)	6750(8)	146(8)
O(17)	2865(6)	12651(6)	10307(5)	86(3)	C(11F)	4857(14)	7840(17)	7432(12)	226(11)
O(18)	4429(4)	14927(7)	9836(4)	61(2)	C(11G)	6358(11)	12025(10)	7609(8)	171(10)
O(19)	3195(5)	14952(9)	8244(5)	92(3)	C(11H)	4723(6)	11689(15)	7812(7)	106(6)
O(20)	3177(5)	16533(7)	8947(5)	83(3)	C(11I)	5672(10)	12363(12)	7507(11)	168(10)
O(21)	2200(5)	16625(7)	9812(6)	91(3)	C(11K)	6488(6)	8816(9)	6477(6)	100(6)
O(22)	1185(5)	15317(7)	9460(4)	77(3)	C(11M)	5082(6)	7835(18)	6834(10)	171(9)
O(23)	1552(5)	13571(8)	9171(5)	89(3)	C(11O)	3967(7)	8882(12)	7572(9)	130(7)
O(24)	2853(6)	13260(7)	8728(4)	81(3)	C(11P)	6755(6)	10241(9)	6440(6)	67(4)
C(37)	2250(7)	15293(11)	11526(8)	79(5)	C(11Q)	4240(6)	11167(7)	8090(6)	62(3)
C(38)	2243(7)	14290(12)	11658(6)	73(4)	C(61)	6670(20)	7154(13)	8434(17)	204(11)
C(39)	2302(7)	12940(9)	11210(6)	63(3)	C(62)	7193(10)	11514(11)	9419(7)	100(6)
C(40)	4644(7)	15816(10)	9980(6)	73(4)	C(63)	7896(10)	10775(16)	8830(11)	135(8)
C(41)	4950(5)	14324(11)	10124(6)	65(4)	C(64)	6508(12)	11617(14)	9501(11)	157(9)
C(42)	2274(9)	12434(10)	10607(8)	94(6)	C(65)	7924(10)	8793(18)	8223(7)	115(7)
C(43)	3017(8)	16418(8)	11332(7)	72(4)	C(66)	5556(12)	7827(19)	9532(14)	173(10)
C(44)	3703(7)	16574(9)	11228(7)	70(4)	C(67)	6232(18)	7090(13)	8968(14)	167(10)
C(45)	4725(6)	13434(10)	9932(7)	68(4)	C(68)	5457(12)	9755(15)	9873(7)	170(10)
C(46)	4544(6)	16161(9)	10605(7)	73(4)	C(69)	7513(16)	8000(20)	8146(10)	162(10)
C(47)	3940(7)	12291(8)	10068(7)	69(4)	C(70)	5574(11)	10705(13)	9839(10)	134(7)
C(48)	3370(8)	12051(11)	10444(9)	86(5)	C(71)	7938(12)	10180(20)	8236(15)	196(10)
C(49)	3706(6)	15623(10)	8233(5)	60(3)	C(72)	5012(17)	8324(17)	9368(19)	253(13)
C(50)	2336(8)	12603(12)	8781(8)	93(5)	Cs(1)	-1(1)	9658(1)	7510(1)	35(1)
C(51)	1500(7)	16857(9)	9599(5)	66(4)	As(1)	2142(1)	9513(1)	6875(1)	38(1)
C(52)	1161(10)	16064(10)	9827(6)	87(5)	Sb(1)	2694(1)	10880(1)	6384(1)	38(1)
C(53)	1606(9)	12981(10)	8709(6)	82(5)	As(3)	1101(1)	9295(1)	6195(1)	40(1)
C(54)	856(7)	14544(12)	9682(9)	91(5)	As(4)	1859(1)	10479(1)	7683(1)	42(1)
C(55)	2922(7)	13414(9)	8122(6)	63(3)	As(5)	1615(1)	11837(1)	6111(1)	45(1)
C(56)	3403(12)	14127(10)	8119(7)	102(6)	As(6)	674(1)	10756(1)	6125(1)	40(1)
C(57)	2612(15)	17330(10)	9679(10)	144(10)	As(7)	1171(1)	11554(1)	7088(1)	43(1)
C(58)	3387(9)	16426(19)	8416(9)	139(10)	O(1)	-1436(4)	9880(5)	6571(3)	45(2)
C(59)	951(11)	13923(15)	9232(10)	131(9)	O(2)	-355(3)	11223(5)	8505(3)	44(2)
C(60)	2781(13)	17263(12)	9088(6)	146(11)	O(3)	-860(3)	11407(5)	7206(3)	45(2)
Cs(2)	5977(1)	9733(1)	8153(1)	39(1)	O(4)	72(4)	9496(5)	8927(3)	48(2)
O(25)	7226(6)	10969(7)	8902(5)	91(3)	O(5)	-524(4)	7971(5)	8265(4)	50(2)
O(26)	5174(9)	9195(18)	9429(12)	227(10)	O(6)	-943(4)	8163(5)	6947(4)	48(2)
O(27)	6085(10)	10932(18)	9530(10)	226(9)	C(1)	2730(5)	10472(6)	5446(4)	34(2)
O(28)	7025(14)	7935(12)	8400(11)	216(9)	C(2)	2217(6)	9924(10)	4443(6)	59(3)
O(29)	7539(9)	9539(14)	8149(11)	189(8)	C(3)	2849(6)	9944(9)	4224(6)	61(3)
O(30)	5846(9)	7800(11)	8921(7)	149(6)	C(4)	3394(6)	10236(10)	4610(5)	59(4)
O(31)	4580(8)	8521(9)	7696(10)	164(7)	C(5)	2169(5)	10179(8)	5045(5)	43(3)
O(32)	5700(5)	8154(8)	7029(6)	116(4)	C(6)	3359(6)	10507(8)	5213(6)	53(3)
O(33)	6256(6)	9656(7)	6521(5)	123(5)	C(13)	-264(6)	11996(7)	8145(5)	52(3)
O(34)	4304(7)	10379(6)	7795(5)	106(4)	C(14)	76(6)	10259(9)	9322(5)	57(3)
C(15)	-987(6)	7355(7)	7298(6)	54(3)	H(39A)	1932	12736	11429	76
C(16)	-858(6)	12118(8)	7660(5)	56(3)	H(39B)	2734	12812	11478	76

C(17)	-1503(5)	8294(8)	6495(5)	48(3)	H(40A)	4402	16216	9661	88
C(18)	-1419(6)	9149(8)	6144(5)	50(3)	H(40B)	5130	15856	9948	88
C(19)	-12(7)	7904(9)	8793(6)	64(4)	H(41A)	5386	14459	9983	78
C(20)	-1380(6)	10699(9)	6276(5)	53(3)	H(41B)	5007	14379	10580	78
C(21)	-80(7)	8692(9)	9236(6)	64(3)	H(42A)	2265	11785	10689	113
C(22)	-1423(6)	11448(8)	6734(5)	53(3)	H(42B)	1857	12592	10327	113
C(23)	-448(7)	7284(8)	7811(6)	61(3)	H(43A)	2927	16762	11698	87
C(24)	199(5)	11065(9)	8965(5)	55(3)	H(43B)	2700	16625	10968	87
Cs(3)	8891(1)	15223(1)	5540(1)	36(1)	H(44A)	3779	17224	11197	84
As(8)	7342(1)	16148(1)	6713(1)	37(1)	H(44B)	4017	16345	11586	84
Sb(2)	6161(1)	15399(1)	6718(1)	38(1)	H(45A)	4607	13419	9476	82
As(10)	7135(1)	16174(1)	5589(1)	40(1)	H(45B)	5098	13007	10051	82
As(11)	8127(1)	14951(1)	6990(1)	43(1)	H(46A)	4803	15788	10931	88
As(12)	6399(1)	13920(1)	6174(1)	38(1)	H(46B)	4718	16778	10656	88
As(13)	7005(1)	14607(1)	5380(1)	38(1)	H(47A)	4321	11872	10172	83
As(14)	7642(1)	13828(1)	6296(1)	41(1)	H(47B)	3773	12236	9619	83
O(7)	9281(4)	16770(5)	4603(4)	55(2)	H(48A)	3201	11442	10337	103
O(8)	9831(4)	16769(6)	5878(4)	60(2)	H(48B)	3543	12068	10893	103
O(9)	10359(4)	15141(7)	6435(4)	64(2)	H(49A)	3829	15686	7813	72
O(10)	9614(6)	13519(7)	5988(6)	91(4)	H(49B)	4115	15479	8528	72
O(11)	9072(5)	13510(7)	4718(6)	89(4)	H(50A)	2439	12310	9190	112
O(12)	8647(5)	15129(8)	4131(4)	73(3)	H(50B)	2355	12139	8461	112
C(7)	6168(6)	14864(7)	7644(5)	43(2)	H(51A)	1406	16909	9143	79
C(8)	6750(6)	14498(10)	7995(5)	64(4)	H(51B)	1370	17416	9791	79
C(9)	6735(6)	14218(11)	8594(6)	75(4)	H(52A)	1378	15924	10254	105
C(10)	5603(6)	14936(9)	7916(6)	55(3)	H(52B)	684	16214	9845	105
C(11)	5591(6)	14625(9)	8523(6)	60(4)	H(53A)	1496	13281	8303	99
C(12)	6149(6)	14265(9)	8872(5)	50(3)	H(53B)	1282	12486	8725	99
C(25)	9252(6)	17502(8)	4987(7)	63(3)	H(54A)	1076	14356	10098	109
C(26)	8711(6)	16703(10)	4131(5)	65(4)	H(54B)	372	14656	9693	109
C(27)	9604(10)	12761(10)	5655(10)	92(6)	H(55A)	2483	13586	7881	76
C(28)	9849(7)	17498(8)	5469(6)	59(3)	H(55B)	3085	12869	7934	76
C(29)	10408(6)	16698(12)	6339(6)	76(5)	H(56A)	3803	13981	8426	122
C(30)	8700(13)	14330(18)	3822(9)	125(9)	H(56B)	3551	14140	7707	122
C(31)	8759(7)	15811(13)	3765(6)	86(5)	H(57A)	2375	17902	9718	173
C(32)	10347(7)	15954(12)	6752(6)	77(5)	H(57B)	3029	17332	9986	173
C(33)	9004(12)	12779(9)	5206(12)	125(10)	H(58A)	3706	16919	8379	166
C(34)	10199(8)	14383(15)	6809(8)	106(7)	H(58B)	2991	16533	8095	166
C(35)	10190(12)	13497(18)	6456(9)	156(13)	H(59A)	651	13414	9285	157
C(36)	8537(13)	13540(20)	4261(17)	210(20)	H(59B)	775	14199	8829	157
N(1)	7300(6)	9007(10)	9905(5)	81(4)	H(60A)	3022	17816	9005	175
N(2)	4833(6)	10503(9)	6431(5)	76(4)	H(60B)	2357	17251	8792	175
N(3)	1683(6)	14422(9)	3173(4)	68(3)	H(11A)	5542	8393	6160	81
N(4)	1291(6)	7940(8)	7801(6)	75(3)	H(11B)	6057	7595	6361	81
N(5)	4036(5)	5929(7)	6577(4)	55(2)	H(11C)	3612	9772	8121	178
H(37A)	1925	15442	11153	95	H(11D)	4356	9439	8376	178
H(37B)	2130	15636	11881	95	H(11E)	7068	11368	6802	175
H(38A)	2644	14126	11958	87	H(11F)	6339	11404	6423	175
H(38B)	1836	14133	11841	87	H(11G)	4530	7344	7420	271
H(11H)	5253	7660	7732	271	H(15A)	-1424	7342	7456	64
H(11I)	6671	12482	7490	206	H(15B)	-971	6834	7022	64
H(11J)	6494	11879	8052	206	H(16A)	-1277	12096	7848	68

H(11K)	4585	11582	7364	128	H(16B)	-835	12705	7457	68
H(11L)	4582	12309	7881	128	H(17A)	-1915	8330	6693	57
H(11M)	5643	12980	7662	201	H(17B)	-1552	7783	6205	57
H(11N)	5468	12333	7066	201	H(18A)	-985	9144	5981	59
H(11O)	6843	8686	6831	120	H(18B)	-1788	9210	5792	59
H(11P)	6684	8748	6089	120	H(19A)	438	7917	8660	76
H(11Q)	5091	7227	6658	205	H(19B)	-58	7332	9010	76
H(11R)	4813	8236	6534	205	H(20A)	-1746	10760	5921	64
H(11S)	3612	8467	7668	156	H(20B)	-944	10730	6116	64
H(11T)	3862	9079	7136	156	H(21A)	-544	8719	9338	76
H(11U)	6755	10351	5993	80	H(21B)	237	8617	9626	76
H(11V)	7199	9996	6618	80	H(22A)	-1432	12030	6520	64
H(11W)	4367	11113	8544	75	H(22B)	-1843	11389	6918	64
H(11Z)	3778	11412	7993	75	H(23A)	-9	7354	7662	73
H(61A)	6995	6653	8480	245	H(23B)	-459	6688	8005	73
H(61B)	6371	7070	8035	245	H(24A)	271	11586	9246	66
H(62A)	7392	12105	9355	120	H(24B)	610	10981	8771	66
H(62B)	7452	11240	9793	120	H(8)	7153	14444	7819	77
H(63A)	8118	10458	9203	162	H(9)	7135	13985	8827	90
H(63B)	8142	11340	8794	162	H(10)	5210	15202	7693	66
H(64A)	6510	11961	9888	188	H(11)	5184	14666	8695	72
H(64B)	6296	12005	9160	188	H(12)	6140	14057	9281	61
H(65A)	8193	8794	8641	138	H(25A)	8837	17473	5182	76
H(65B)	8239	8792	7916	138	H(25B)	9240	18059	4743	76
H(66A)	5438	7223	9665	208	H(26A)	8700	17217	3845	78
H(66B)	5872	8111	9866	208	H(26B)	8292	16709	4319	78
H(67A)	5955	6542	8924	200	H(27A)	9600	12235	5928	110
H(67B)	6523	7078	9376	200	H(27B)	10007	12727	5445	110
H(68A)	5905	9495	10023	204	H(28A)	10261	17460	5271	71
H(68B)	5191	9681	10216	204	H(28B)	9867	18063	5706	71
H(69A)	7362	7919	7697	194	H(29A)	10463	17257	6582	92
H(69B)	7810	7485	8283	194	H(29B)	10813	16615	6138	92
H(70A)	5156	10993	9634	160	H(30A)	9160	14261	3719	150
H(70B)	5672	10944	10265	160	H(30B)	8377	14322	3432	150
H(71A)	7861	10567	7867	235	H(31A)	8419	15809	3387	103
H(71B)	8402	9939	8267	235	H(31B)	9211	15755	3640	103
H(72A)	4667	8178	9632	304	H(32A)	10723	15971	7101	92
H(72B)	4820	8196	8932	304	H(32B)	9919	16005	6923	92
H(2)	1825	9734	4176	71	H(33A)	8608	12906	5414	150
H(3)	2887	9757	3815	74	H(33B)	8935	12191	5000	150
H(4)	3816	10257	4464	71	H(34A)	9752	14481	6938	127
H(5)	1744	10153	5186	52	H(34B)	10536	14348	7188	127
H(6)	3752	10715	5470	63	H(35A)	10606	13432	6267	187
H(13A)	147	11928	7949	62	H(35B)	10160	12989	6740	187
H(13B)	-207	12528	8417	62	H(36A)	8117	13661	4433	248
H(14A)	434	10194	9684	68	H(36B)	8487	12968	4032	248
H(14B)	-362	10310	9475	68					

Tabelle 87: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(4)	33(1)	43(1)	41(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)

O(13)	54(4)	60(5)	56(5)	8(4)	6(4)	-5(4)
O(14)	66(6)	74(7)	99(7)	-4(5)	30(5)	8(5)
O(15)	64(5)	51(5)	66(5)	-4(4)	-16(4)	-3(4)
O(16)	49(5)	67(5)	62(5)	-7(4)	7(4)	9(4)
O(17)	117(8)	48(5)	109(8)	3(5)	68(7)	-8(6)
O(18)	36(4)	87(6)	56(5)	8(4)	-9(4)	-2(4)
O(19)	62(6)	131(10)	86(7)	4(7)	14(5)	36(7)
O(20)	85(7)	86(7)	76(6)	14(6)	4(5)	2(6)
O(21)	74(7)	77(7)	116(9)	-27(6)	-1(6)	11(6)
O(22)	72(6)	105(8)	56(5)	3(5)	11(5)	0(6)
O(23)	76(7)	109(9)	77(7)	-10(6)	-10(5)	-18(6)
O(24)	105(8)	67(6)	67(6)	-1(5)	5(5)	-1(6)
C(37)	59(8)	94(12)	87(11)	-34(9)	18(7)	16(8)
C(38)	52(7)	131(14)	37(6)	-12(7)	15(5)	-2(8)
C(39)	58(7)	67(8)	68(8)	26(7)	20(6)	6(6)
C(40)	71(9)	73(9)	70(9)	16(7)	-9(7)	-47(8)
C(41)	21(5)	115(12)	55(7)	8(7)	-7(5)	12(6)
C(42)	122(13)	65(9)	114(12)	-12(9)	74(11)	-50(9)
C(43)	86(10)	40(7)	84(9)	-8(6)	-14(8)	14(7)
C(44)	72(9)	39(7)	88(10)	-10(6)	-27(7)	10(6)
C(45)	48(7)	80(10)	80(9)	7(8)	23(7)	20(7)
C(46)	50(7)	63(8)	95(11)	20(7)	-28(7)	-27(6)
C(47)	83(9)	36(7)	83(9)	-18(6)	-2(7)	24(7)
C(48)	64(9)	67(10)	122(13)	13(9)	-4(9)	-4(8)
C(49)	34(6)	106(11)	43(6)	5(6)	12(5)	-24(6)
C(50)	92(12)	102(13)	77(10)	-18(9)	-14(8)	-46(10)
C(51)	84(9)	64(8)	41(6)	-9(6)	-14(6)	40(7)
C(52)	165(17)	62(9)	33(6)	-5(6)	10(8)	20(10)
C(53)	116(13)	69(9)	54(8)	-13(7)	-13(8)	-39(9)
C(54)	49(8)	123(14)	108(13)	27(11)	35(8)	-13(8)
C(55)	70(8)	71(9)	51(7)	-17(6)	17(6)	1(7)
C(56)	180(19)	61(10)	52(8)	5(7)	-24(10)	15(12)
C(57)	290(30)	33(8)	118(16)	-19(9)	62(18)	-34(13)
C(58)	67(10)	250(30)	100(13)	-97(17)	31(10)	-67(15)
C(59)	143(19)	136(18)	138(18)	49(14)	104(16)	51(15)
C(60)	270(30)	111(14)	29(7)	-39(8)	-60(10)	134(17)
Cs(2)	30(1)	54(1)	34(1)	5(1)	4(1)	7(1)
O(25)	128(9)	74(7)	61(6)	12(5)	-16(6)	-19(6)
O(26)	85(11)	280(20)	310(20)	10(20)	27(14)	-45(13)
O(27)	144(14)	330(20)	219(17)	-163(17)	72(13)	-72(15)
O(28)	350(20)	98(11)	245(18)	-21(12)	191(17)	28(14)
O(29)	109(11)	189(16)	280(20)	-131(15)	76(12)	-32(11)
O(30)	175(14)	115(11)	139(11)	71(9)	-34(10)	-80(10)
O(31)	120(11)	101(10)	289(19)	-34(12)	88(12)	5(9)
O(32)	75(7)	77(7)	197(14)	-11(8)	29(8)	-19(6)
O(33)	112(9)	181(13)	74(7)	-11(8)	3(7)	89(10)
O(34)	150(11)	94(8)	69(7)	6(6)	-1(7)	47(8)
O(35)	166(15)	172(16)	226(19)	-19(15)	-43(14)	58(14)
O(36)	243(18)	175(15)	129(12)	13(11)	53(13)	-41(14)
C(11A)	37(6)	78(9)	84(9)	-15(7)	0(6)	-3(6)
C(11C)	270(20)	111(14)	92(12)	-15(10)	123(14)	-48(15)
C(11D)	71(9)	270(20)	116(13)	-121(14)	67(9)	-67(12)

C(11F)	137(17)	320(20)	230(20)	-170(20)	61(16)	60(18)
C(11G)	290(20)	43(8)	119(13)	-45(8)	-158(14)	54(12)
C(11H)	43(7)	209(18)	64(9)	37(11)	0(6)	-16(10)
C(11I)	200(20)	59(11)	200(20)	55(12)	-101(17)	-53(12)
C(11K)	72(9)	181(16)	47(7)	-5(9)	6(7)	73(11)
C(11M)	53(9)	220(20)	240(20)	-160(17)	21(12)	-7(12)
C(11O)	105(13)	117(14)	189(18)	-42(13)	92(13)	-37(11)
C(11P)	35(6)	126(12)	44(6)	15(7)	21(5)	-24(7)
C(11Q)	48(6)	72(8)	68(8)	-16(6)	14(6)	32(6)
C(61)	350(30)	38(10)	240(20)	-51(14)	70(20)	-5(15)
C(62)	149(15)	71(10)	66(9)	-11(8)	-32(10)	26(10)
C(63)	98(12)	162(17)	156(16)	-61(14)	53(12)	-101(12)
C(64)	131(16)	151(18)	173(17)	-122(15)	-28(15)	34(14)
C(65)	99(12)	201(19)	47(8)	-14(11)	20(8)	102(13)
C(66)	108(15)	190(20)	220(20)	151(17)	20(15)	-34(15)
C(67)	280(30)	39(9)	180(20)	22(12)	12(19)	-44(14)
C(68)	124(15)	310(30)	51(9)	68(13)	-65(10)	-64(17)
C(69)	210(20)	190(20)	85(12)	-51(14)	6(14)	152(17)
C(70)	128(10)	168(11)	114(9)	-37(8)	47(8)	65(8)
C(71)	109(14)	270(20)	240(20)	-126(19)	110(14)	-123(15)
C(72)	150(20)	280(30)	340(30)	180(20)	70(20)	-70(20)
Cs(1)	32(1)	44(1)	31(1)	0(1)	6(1)	-6(1)
As(1)	42(1)	36(1)	33(1)	4(1)	1(1)	-2(1)
Sb(1)	31(1)	41(1)	41(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
As(3)	40(1)	43(1)	37(1)	-6(1)	8(1)	-10(1)
As(4)	42(1)	54(1)	28(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
As(5)	44(1)	41(1)	51(1)	11(1)	13(1)	2(1)
As(6)	31(1)	57(1)	31(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
As(7)	43(1)	42(1)	43(1)	-3(1)	9(1)	0(1)
O(1)	43(4)	60(5)	30(4)	-6(3)	5(3)	-2(4)
O(2)	39(4)	54(5)	40(4)	-8(3)	7(3)	-9(3)
O(3)	41(4)	43(4)	52(4)	0(3)	7(3)	6(3)
O(4)	51(4)	55(5)	38(4)	6(3)	3(3)	3(4)
O(5)	50(4)	42(4)	60(5)	10(4)	13(4)	6(3)
O(6)	40(4)	47(4)	57(4)	-15(4)	5(3)	-7(3)
C(1)	29(5)	35(5)	38(5)	7(4)	2(4)	2(4)
C(2)	40(6)	84(9)	53(7)	-7(6)	8(5)	-10(6)
C(3)	59(7)	83(9)	47(7)	12(6)	23(6)	-5(7)
C(4)	35(6)	103(11)	40(6)	4(6)	7(5)	15(6)
C(5)	24(5)	71(7)	34(5)	2(5)	0(4)	-11(5)
C(6)	36(6)	64(7)	58(7)	14(6)	3(5)	1(5)
C(13)	64(7)	30(6)	62(7)	-19(5)	10(6)	-14(5)
C(14)	53(7)	85(9)	33(6)	-16(6)	8(5)	5(6)
C(15)	56(7)	31(6)	77(8)	-16(5)	19(6)	-7(5)
C(16)	68(8)	45(7)	57(7)	0(5)	12(6)	14(6)
C(17)	39(6)	64(7)	40(6)	-25(5)	4(5)	-5(5)
C(18)	52(6)	68(8)	29(5)	-14(5)	8(5)	-2(6)
C(19)	62(7)	71(9)	59(7)	34(7)	11(6)	22(7)
C(20)	41(6)	78(9)	37(6)	16(6)	0(5)	15(6)
C(21)	64(8)	71(8)	59(7)	32(7)	23(6)	9(7)
C(22)	53(7)	54(7)	53(7)	16(5)	7(5)	19(6)
C(23)	71(8)	38(6)	76(8)	-4(6)	19(7)	10(6)

C(24)	39(6)	79(9)	45(6)	-24(6)	2(5)	-8(6)
Cs(3)	35(1)	34(1)	39(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
As(8)	36(1)	35(1)	40(1)	-9(1)	4(1)	-6(1)
Sb(2)	33(1)	39(1)	41(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
As(10)	41(1)	35(1)	42(1)	10(1)	4(1)	5(1)
As(11)	28(1)	68(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
As(12)	37(1)	33(1)	44(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
As(13)	41(1)	41(1)	31(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
As(14)	40(1)	35(1)	48(1)	8(1)	9(1)	11(1)
O(7)	53(5)	52(5)	67(5)	8(4)	31(4)	15(4)
O(8)	40(4)	63(5)	77(6)	-28(5)	4(4)	-4(4)
O(9)	53(5)	97(7)	41(5)	9(5)	2(4)	25(5)
O(10)	116(9)	61(6)	112(8)	29(6)	68(7)	46(6)
O(11)	85(7)	70(7)	120(9)	-63(6)	40(7)	-37(6)
O(12)	64(6)	107(8)	47(5)	-34(6)	3(4)	-2(5)
C(7)	48(6)	42(6)	37(5)	-12(5)	1(5)	6(5)
C(8)	45(7)	104(11)	43(7)	18(7)	9(5)	-3(7)
C(9)	37(6)	122(13)	66(8)	14(8)	3(6)	12(7)
C(10)	43(6)	69(8)	57(7)	14(6)	18(6)	4(6)
C(11)	55(7)	79(9)	52(7)	-20(6)	23(6)	3(6)
C(12)	49(6)	79(8)	26(5)	-8(5)	16(5)	-7(6)
C(25)	55(7)	48(7)	94(10)	-4(7)	37(7)	-5(6)
C(26)	46(7)	99(11)	46(7)	15(7)	-8(5)	26(7)
C(27)	92(12)	44(8)	152(17)	7(9)	59(12)	4(9)
C(28)	76(9)	32(6)	72(8)	-16(6)	20(7)	-18(6)
C(29)	39(7)	142(15)	48(7)	-33(9)	6(5)	0(8)
C(30)	130(19)	160(20)	76(12)	-57(14)	-24(12)	27(17)
C(31)	61(8)	159(17)	33(6)	-2(9)	-2(6)	32(9)
C(32)	56(8)	122(14)	49(7)	-24(8)	-3(6)	33(8)
C(33)	155(19)	28(7)	230(30)	-35(11)	150(20)	-27(10)
C(34)	64(9)	180(20)	74(10)	49(12)	27(8)	72(12)
C(35)	170(20)	220(30)	85(12)	92(16)	65(14)	160(20)
C(36)	106(17)	230(40)	280(40)	-230(40)	0(20)	-10(20)
N(1)	65(7)	117(11)	59(7)	-26(7)	2(5)	-9(7)
N(2)	56(6)	127(11)	47(6)	17(6)	15(5)	40(7)
N(3)	69(7)	100(9)	34(5)	-15(5)	1(5)	-18(6)
N(4)	74(7)	76(8)	78(8)	29(6)	18(6)	4(6)
N(5)	47(5)	67(7)	50(5)	-10(5)	3(4)	-14(5)

Tabelle 88: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

5.1.16 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	8677(1)	2457(1)	4698(1)	29(1)	H(1A)	6118	3176	5909	44
Rb(2)	6253(1)	4236(1)	2589(1)	30(1)	H(1B)	6962	2431	6135	44
As(1)	6644(1)	4380(1)	4270(1)	27(1)	H(2A)	5632	2182	2564	50
As(2)	5045(1)	4315(1)	4869(1)	27(1)	H(2B)	5950	1651	2090	50
As(3)	5803(1)	5404(1)	3674(1)	30(1)	H(3A)	4717	2501	1468	48
As(4)	5881(1)	3199(1)	3814(1)	29(1)	H(3B)	3840	2109	1850	48
As(5)	3033(1)	4370(1)	4223(1)	32(1)	H(4A)	5085	2068	5510	45

As(6)	3639(1)	4963(1)	3418(1)	30(1)	H(4B)	5592	2576	5064	45
As(7)	3642(1)	3523(1)	3524(1)	31(1)	H(5A)	11145	1782	3997	54
O(1)	11567(3)	2487(2)	4895(1)	39(1)	H(5B)	12065	1042	4158	54
O(2)	7793(3)	827(2)	4500(1)	33(1)	H(6A)	10234	188	3998	48
O(3)	6002(3)	5843(2)	2128(1)	39(1)	H(6B)	9291	912	3816	48
O(4)	6857(3)	2680(2)	2143(1)	37(1)	H(7A)	5115	5870	1368	53
O(5)	4251(3)	3217(2)	2013(1)	39(1)	H(7B)	4755	6589	1712	53
O(6)	8592(3)	5276(2)	2357(1)	45(1)	H(8A)	5622	1463	4539	46
O(7)	7759(3)	3053(2)	5622(1)	37(1)	H(8B)	5142	937	4983	46
O(8)	8952(3)	3668(2)	2577(1)	40(1)	H(9A)	3674	5675	2204	57
O(9)	10370(3)	3335(2)	5615(1)	37(1)	H(9B)	2959	5801	1598	57
O(10)	6646(3)	1620(2)	5269(1)	33(1)	H(10A)	13088	3174	5177	50
O(11)	3895(3)	4788(2)	1725(1)	40(1)	H(10B)	12574	2682	5630	50
O(12)	10500(3)	1072(2)	4512(1)	36(1)	H(11A)	10080	4208	2142	60
C(1)	6662(4)	2748(3)	5813(2)	37(1)	H(11B)	10824	3988	2729	60
C(2)	5765(5)	2187(3)	2190(2)	42(1)	H(12A)	8157	-153	4137	44
C(3)	4572(5)	2471(3)	1840(2)	40(1)	H(12B)	9059	-39	4712	44
C(4)	5875(4)	2261(3)	5389(2)	37(1)	H(13A)	11943	4016	5638	54
C(5)	11525(5)	1438(3)	4295(2)	45(1)	H(13B)	11098	3905	5050	54
C(6)	9697(5)	595(3)	4126(2)	40(1)	H(14A)	7142	219	5067	46
C(7)	4923(5)	6025(3)	1718(2)	44(1)	H(14B)	6243	134	4488	46
C(8)	5921(4)	1149(3)	4862(2)	38(1)	H(15A)	6922	6861	2173	62
C(9)	3758(5)	5598(3)	1828(2)	48(1)	H(15B)	7344	6279	1745	62
C(10)	12297(4)	2977(3)	5297(2)	42(1)	H(16A)	9520	4932	3076	63
C(11)	9990(5)	4182(3)	2520(2)	50(1)	H(16B)	10470	5308	2718	63
C(12)	8654(5)	231(3)	4381(2)	37(1)	H(17A)	8981	6391	2540	63
C(13)	11438(5)	3638(3)	5390(2)	45(1)	H(17B)	7968	6006	2867	63
C(14)	6766(4)	501(3)	4737(2)	38(1)	H(18A)	2024	4528	1735	52
C(15)	7116(6)	6314(3)	2104(2)	52(1)	H(18B)	2990	4354	2288	52
C(16)	9705(5)	4966(4)	2711(2)	53(1)	H(19A)	8928	3263	6311	51
C(17)	8231(5)	6032(3)	2514(2)	52(1)	H(19B)	7933	3955	6108	51
C(18)	2899(4)	4329(3)	1896(2)	43(1)	H(20A)	12702	1555	5028	56
C(19)	8507(5)	3557(3)	5993(2)	42(1)	H(20B)	13090	2131	4590	56
C(20)	12347(4)	1897(3)	4725(2)	47(1)	H(21A)	8205	1861	2369	59
C(21)	8039(5)	2401(3)	2467(2)	49(1)	H(21B)	7958	2409	2847	59
C(22)	3053(4)	3511(3)	1723(2)	42(1)	H(22A)	2314	3192	1794	50
C(23)	9157(5)	2914(3)	2381(2)	52(1)	H(22B)	3059	3494	1337	50
C(24)	9531(5)	3939(3)	5738(2)	47(1)	H(23A)	9995	2701	2572	63
N(1)	6730(7)	4657(3)	1192(2)	59(1)	H(23B)	9193	2940	1998	63
N(2)	9610(5)	3431(4)	3867(2)	53(1)	H(24A)	9121	4213	5410	56
N(3)	9901(6)	1498(4)	5865(2)	53(1)	H(24B)	10035	4317	5985	56
H(1AN)	7030(60)	4200(40)	1030(30)	80(20)	H(2CN)	10320(70)	3530(40)	3940(30)	60(20)
H(1BN)	7370(60)	4680(40)	1450(30)	80(30)	H(3AN)	10100(60)	1980(30)	5910(20)	56(19)
H(1CN)	6050(70)	4480(50)	1290(30)	120(30)	H(3BN)	10220(80)	1410(50)	5580(30)	110(30)
H(2AN)	9170(110)	3870(70)	3930(40)	170(50)	H(3CN)	9150(60)	1460(50)	5760(30)	110(30)
H(2BN)	9500(50)	3440(30)	3540(20)	36(15)					

Tabelle 89: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	26(1)	31(1)	30(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
Rb(2)	33(1)	27(1)	29(1)	-1(1)	7(1)	1(1)

As(1)	26(1)	26(1)	28(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
As(2)	35(1)	24(1)	24(1)	0(1)	6(1)	0(1)
As(3)	37(1)	25(1)	30(1)	0(1)	10(1)	-3(1)
As(4)	34(1)	24(1)	29(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
As(5)	27(1)	35(1)	34(1)	-3(1)	8(1)	-2(1)
As(6)	33(1)	30(1)	27(1)	0(1)	2(1)	6(1)
As(7)	31(1)	29(1)	32(1)	-6(1)	2(1)	-3(1)
O(1)	25(2)	43(2)	48(2)	4(2)	8(1)	-1(2)
O(2)	35(2)	28(2)	34(2)	-1(1)	7(1)	0(1)
O(3)	52(2)	32(2)	33(2)	3(1)	6(2)	0(2)
O(4)	42(2)	31(2)	37(2)	1(1)	6(1)	3(1)
O(5)	41(2)	41(2)	34(2)	-9(2)	5(1)	-2(2)
O(6)	45(2)	44(2)	47(2)	-3(2)	10(2)	-7(2)
O(7)	40(2)	39(2)	34(2)	-3(2)	12(1)	3(2)
O(8)	33(2)	44(2)	43(2)	-4(2)	11(1)	2(2)
O(9)	37(2)	32(2)	41(2)	-2(2)	7(1)	-7(1)
O(10)	28(2)	35(2)	35(2)	1(1)	6(1)	2(1)
O(11)	42(2)	39(2)	39(2)	-6(2)	7(2)	7(2)
O(12)	33(2)	46(2)	31(2)	-4(2)	8(1)	2(1)
C(1)	36(2)	42(3)	35(2)	7(2)	16(2)	10(2)
C(2)	60(3)	21(3)	46(3)	-1(2)	13(2)	-4(2)
C(3)	43(3)	32(3)	45(3)	-11(2)	11(2)	-11(2)
C(4)	32(2)	46(3)	39(3)	9(2)	17(2)	8(2)
C(5)	37(3)	60(4)	43(3)	6(3)	20(2)	8(2)
C(6)	46(3)	39(3)	36(3)	-7(2)	8(2)	9(2)
C(7)	67(3)	31(3)	33(3)	5(2)	6(2)	13(2)
C(8)	29(2)	42(3)	43(3)	4(2)	5(2)	-4(2)
C(9)	58(3)	42(3)	37(3)	-8(2)	-9(2)	25(3)
C(10)	30(2)	46(3)	46(3)	12(2)	0(2)	-9(2)
C(11)	33(2)	55(4)	63(4)	3(3)	7(2)	-2(2)
C(12)	41(3)	27(3)	38(3)	-8(2)	0(2)	4(2)
C(13)	42(3)	37(3)	53(3)	5(2)	3(2)	-19(2)
C(14)	37(2)	33(3)	42(3)	6(2)	5(2)	-8(2)
C(15)	76(4)	27(3)	58(3)	1(3)	30(3)	-10(3)
C(16)	37(3)	55(4)	61(4)	1(3)	-4(2)	-11(3)
C(17)	54(3)	40(3)	64(4)	-5(3)	16(3)	-13(3)
C(18)	37(2)	59(4)	33(3)	-5(2)	5(2)	3(3)
C(19)	63(3)	29(3)	37(3)	-14(2)	12(2)	2(2)
C(20)	27(2)	55(4)	62(3)	8(3)	16(2)	1(2)
C(21)	59(3)	36(3)	51(3)	0(3)	7(3)	15(3)
C(22)	33(2)	54(4)	36(3)	-2(2)	3(2)	-4(2)
C(23)	44(3)	55(4)	57(4)	-13(3)	9(3)	18(3)
C(24)	58(3)	32(3)	49(3)	-8(2)	9(3)	-8(2)
N(1)	92(4)	43(3)	48(3)	-4(2)	25(3)	1(3)
N(2)	36(3)	79(4)	44(3)	18(3)	5(2)	-10(3)
N(3)	47(3)	42(3)	66(4)	9(3)	-1(3)	7(3)

Tabelle 90: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$.

5.1.17 [Cs(18-Krone-6)]₂CsAs₁₁ · 8NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	-2722(1)	1281(1)	2042(1)	24(1)	H(2B)	-3612	-1301	1080	37
Cs(2)	-1844(1)	1065(1)	5595(1)	34(1)	H(3A)	-1254	-957	3253	42
As(1)	-4864(1)	1409(1)	1532(1)	23(1)	H(3B)	-1312	-840	2424	42
As(2)	-4095(1)	2381(1)	2547(1)	21(1)	H(4A)	-4660	731	-612	40
As(3)	-6179(1)	1670(1)	1275(1)	24(1)	H(4B)	-3804	808	-482	40
As(4)	-4530(1)	167(1)	2282(1)	27(1)	H(5A)	-3588	-497	105	39
As(5)	-5000	3323(1)	2500	22(1)	H(5B)	-4419	-502	44	39
As(6)	-3382(1)	452(1)	3476(1)	28(1)	H(6A)	-475	224	2775	46
O(1)	-3357(2)	2036(2)	350(2)	29(1)	H(6B)	-280	62	3651	46
O(2)	-3835(2)	490(2)	473(2)	28(1)	H(7A)	-2440	-1423	2354	41
O(3)	-2727(2)	-548(2)	1585(2)	31(1)	H(7B)	-2594	-603	2652	41
O(4)	-1403(2)	150(2)	2898(2)	33(1)	H(8A)	-2279	2990	577	44
O(5)	-2072(2)	2748(2)	1651(2)	31(1)	H(8B)	-2477	3703	979	44
O(6)	-921(2)	1653(3)	2630(2)	33(1)	H(9A)	-3516	2928	907	42
C(1)	-4129(3)	1759(4)	-82(3)	32(1)	H(9B)	-3641	3159	68	42
C(2)	-3536(3)	-726(3)	1146(3)	31(1)	H(10A)	-710	1373	3691	48
C(3)	-1525(3)	-667(3)	2756(3)	35(1)	H(10B)	40	1362	3595	48
C(4)	-4130(3)	909(4)	-245(3)	33(1)	H(11A)	-306	2635	3041	48
C(5)	-3876(3)	-338(3)	370(3)	33(1)	H(11B)	-1085	2628	3085	48
C(6)	-619(3)	360(4)	3172(3)	38(1)	H(12A)	-1168	3465	2063	47
C(7)	-2362(3)	-848(4)	2363(3)	35(1)	H(12B)	-1082	2696	1644	47
C(8)	-2500(3)	3125(4)	912(3)	36(1)	H(1C)	-134	1169	5160	68
C(9)	-3318(3)	2849(3)	543(3)	35(1)	H(1D)	207	1582	5919	68
C(10)	-514(3)	1228(4)	3337(3)	40(1)	H(1E)	-291	2018	5190	68
C(11)	-855(3)	2480(4)	2762(3)	40(1)	H(2C)	-1400	2298	4101	85
C(12)	-1269(2)	2893(3)	1990(2)	39(1)	H(2D)	-1911	1810	4277	85
N(1)	-213(2)	1548(3)	5436(2)	45(1)	H(2E)	-2171	2596	3914	85
N(2)	-1897(3)	2160(4)	3937(4)	57(2)	H(3C)	-1603	-1075	5591	88
N(3)	-1744(3)	-829(4)	5908(3)	58(2)	H(3D)	-2212	-1010	5808	88
N(4)	-1050(3)	-199(4)	4729(3)	58(2)	H(3E)	-1390	-928	6412	88
H(1A)	-4408	2052	-576	38	H(4C)	-1380	-228	4208	88
H(1B)	-4397	1847	218	38	H(4D)	-979	-687	4940	88
H(2A)	-3797	-534	1428	37	H(4E)	-591	-3	4817	88

Tabelle 91: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [Cs(18-Krone-6)]₂CsAs₁₁ · 8NH₃.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs(1)	21(1)	24(1)	25(1)	2(1)	12(1)	2(1)
Cs(2)	24(1)	48(1)	26(1)	-8(1)	9(1)	-4(1)
As(1)	25(1)	21(1)	29(1)	-2(1)	17(1)	-2(1)
As(2)	20(1)	18(1)	29(1)	2(1)	13(1)	0(1)
As(3)	22(1)	23(1)	26(1)	-3(1)	12(1)	-3(1)
As(4)	31(1)	18(1)	41(1)	-2(1)	24(1)	2(1)
As(5)	20(1)	16(1)	28(1)	0	11(1)	0
As(6)	29(1)	23(1)	38(1)	8(1)	20(1)	8(1)
O(1)	26(2)	28(2)	29(2)	2(2)	10(1)	2(1)
O(2)	30(2)	23(2)	24(2)	-5(1)	9(1)	2(1)
O(3)	31(2)	30(2)	33(2)	4(2)	17(2)	5(2)
O(4)	27(2)	37(2)	31(2)	-1(2)	10(2)	8(2)

O(5)	31(2)	25(2)	35(2)	1(2)	16(2)	-3(2)
O(6)	26(2)	39(3)	26(2)	-5(2)	8(1)	0(2)
C(1)	25(2)	41(4)	24(2)	8(2)	8(2)	4(2)
C(2)	30(2)	21(3)	44(3)	-8(2)	20(2)	-4(2)
C(3)	45(3)	21(3)	38(3)	4(2)	20(2)	19(2)
C(4)	26(2)	47(4)	21(2)	-4(2)	7(2)	-3(2)
C(5)	29(2)	29(3)	40(3)	-9(2)	17(2)	-3(2)
C(6)	26(2)	48(4)	33(3)	8(3)	9(2)	12(2)
C(7)	49(3)	24(3)	35(3)	9(2)	25(3)	11(2)
C(8)	37(3)	32(4)	37(3)	7(2)	16(2)	3(2)
C(9)	39(3)	24(3)	40(3)	10(2)	18(3)	8(2)
C(10)	22(2)	54(4)	30(3)	-4(3)	2(2)	2(2)
C(11)	29(3)	48(4)	36(3)	-10(3)	10(2)	-14(2)
C(12)	35(3)	41(4)	41(3)	-2(3)	18(3)	-11(3)
N(1)	47(3)	43(4)	35(3)	-4(2)	13(2)	-4(2)
N(2)	32(3)	70(5)	65(4)	13(3)	21(3)	-5(3)
N(3)	56(3)	75(5)	41(3)	0(3)	21(3)	-12(3)
N(4)	62(4)	61(4)	38(3)	-4(3)	13(3)	-31(3)

Tabelle 92: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$.

5.1.18 $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	1925(1)	8762(1)	2976(1)	21(1)	C(17)	4639(5)	4859(5)	6969(3)	40(1)
Sb(2)	2972(1)	7773(1)	3727(1)	23(1)	C(18)	4535(6)	6062(5)	5677(4)	48(2)
Sb(3)	3501(1)	9575(1)	2366(1)	23(1)	C(19)	1975(6)	5587(5)	4536(3)	45(2)
Sb(4)	451(1)	7308(1)	2003(1)	24(1)	C(20)	-79(5)	3338(5)	4320(3)	44(2)
Sb(5)	3413(1)	6636(1)	1909(1)	21(1)	C(21)	-425(5)	2450(5)	5074(3)	44(1)
Sb(6)	2528(1)	6041(1)	2880(1)	24(1)	C(22)	383(5)	4326(5)	4256(3)	43(2)
Sb(7)	4867(1)	8441(1)	2518(1)	23(1)	C(23)	3171(6)	5825(5)	4762(3)	48(2)
Sb(8)	1721(1)	7076(1)	1152(1)	24(1)	C(24)	4699(5)	5970(5)	6338(3)	47(2)
Sb(9)	5119(1)	8558(1)	3781(1)	27(1)	C(25)	8432(5)	2234(4)	613(2)	33(1)
Sb(10)	2562(1)	8934(1)	1105(1)	26(1)	C(26)	10091(4)	136(4)	2086(3)	32(1)
Sb(11)	337(1)	5671(1)	2423(1)	27(1)	C(27)	6620(5)	1504(4)	3228(3)	31(1)
K(1)	2907(1)	2976(1)	171(1)	26(1)	C(28)	7138(5)	3347(4)	1702(3)	33(1)
K(2)	2253(1)	4086(1)	5620(1)	27(1)	C(29)	8113(5)	3014(4)	960(2)	33(1)
K(3)	8111(1)	1418(1)	2019(1)	28(1)	C(30)	7758(5)	548(4)	3415(3)	35(1)
O(1)	3580(3)	3463(3)	-894(2)	27(1)	C(31)	6337(4)	2888(4)	2032(3)	32(1)
O(2)	1950(3)	4071(3)	-508(2)	28(1)	C(32)	8164(5)	-170(4)	3074(3)	33(1)
O(3)	1848(3)	4103(3)	738(2)	29(1)	C(33)	6065(4)	1871(4)	2723(3)	31(1)
O(4)	4030(3)	2014(3)	889(2)	30(1)	C(34)	9515(5)	1222(4)	762(3)	38(1)
O(5)	4277(3)	2080(3)	-339(2)	28(1)	C(35)	9319(5)	-375(4)	2411(3)	34(1)
O(6)	2469(3)	2745(3)	1325(2)	30(1)	C(36)	10183(5)	918(5)	1261(3)	38(1)
O(7)	2984(3)	3659(3)	6813(2)	35(1)	N(1)	948(5)	1655(4)	-641(2)	41(1)
O(8)	955(3)	2578(3)	5968(2)	32(1)	N(2)	4493(6)	4658(5)	914(4)	75(2)
O(9)	1505(3)	4627(3)	4535(2)	37(1)	N(3)	1832(4)	5249(4)	6640(2)	35(1)
O(10)	55(3)	3339(3)	4971(2)	35(1)	N(4)	3035(6)	2659(5)	5022(3)	55(2)
O(11)	3417(4)	5768(3)	5400(2)	41(1)	N(5)	6168(5)	-99(4)	1392(3)	43(1)
O(12)	4367(3)	5005(3)	6355(2)	38(1)	N(6)	9888(5)	3031(4)	2518(3)	44(1)
O(13)	7195(3)	931(3)	2964(2)	30(1)	N(7)	5122(8)	1298(6)	4470(3)	60(2)
O(14)	6842(3)	2492(3)	2502(2)	27(1)	N(8)	2186(5)	3468(5)	3423(3)	49(1)

O(15)	9090(3)	1907(3)	1054(2)	30(1)	N(9)	3348(6)	1811(4)	3456(3)	51(1)
O(16)	7421(3)	2635(3)	1330(2)	28(1)	N(10)	1034(6)	941(6)	3929(3)	56(2)
O(17)	9502(3)	428(3)	1594(2)	31(1)	N(11)	7602(9)	153(7)	5111(4)	88(3)
O(18)	8873(3)	264(3)	2730(2)	32(1)	N(12)	547(16)	334(12)	5387(7)	67(4)
C(1)	2423(5)	4429(4)	-970(2)	30(1)	H(1A)	3044	4991	-773	36
C(2)	3998(5)	2791(4)	-1202(2)	31(1)	H(1B)	1894	4610	-1260	36
C(3)	1049(5)	4305(4)	300(3)	35(1)	H(2A)	4332	3042	-1521	37
C(4)	3206(5)	2406(5)	1708(2)	36(1)	H(2B)	3411	2208	-1411	37
C(5)	4378(6)	1344(5)	522(3)	41(1)	H(3A)	733	4742	520	42
C(6)	5005(5)	1827(5)	116(2)	36(1)	H(3B)	468	3720	88	42
C(7)	2282(5)	3552(4)	1662(3)	35(1)	H(4A)	2894	2177	2040	43
C(8)	2785(4)	3685(4)	-1318(2)	30(1)	H(4B)	3882	2917	1904	43
C(9)	3428(5)	1615(4)	1301(3)	36(1)	H(5A)	3749	829	262	49
C(10)	1440(4)	3814(4)	1240(3)	31(1)	H(5B)	4833	1074	795	49
C(11)	4825(4)	2583(4)	-728(3)	30(1)	H(6A)	5574	2394	370	43
C(12)	1557(5)	4735(4)	-166(3)	37(1)	H(6B)	5348	1403	-93	43
C(13)	4118(5)	3841(4)	6964(3)	38(1)	H(7A)	2953	4080	1800	42
C(14)	2437(5)	2717(4)	6803(3)	37(1)	H(7B)	2035	3408	2033	42
C(15)	1244(5)	2565(4)	6607(3)	37(1)	H(8A)	2167	3118	-1510	36
C(16)	-172(5)	2467(5)	5760(3)	40(1)	H(8B)	3091	3914	-1653	36
H(9A)	3844	1300	1560	43	H(32A)	8549	-454	3374	40
H(9B)	2745	1147	1059	43	H(32B)	7553	-674	2788	40
H(10A)	788	3269	1078	37	H(33A)	5613	1343	2377	37
H(10B)	1245	4329	1474	37	H(33B)	5593	2208	2884	37
H(11A)	5210	2203	-940	36	H(34A)	9961	1496	493	46
H(11B)	5354	3175	-476	36	H(34B)	8922	677	501	46
H(12A)	1023	4915	-453	45	H(35A)	8738	-881	2106	41
H(12B)	2156	5306	49	45	H(35B)	9696	-664	2712	41
H(13A)	4326	3428	6654	46	H(36A)	10558	505	1072	45
H(13B)	4358	3714	7377	46	H(36B)	10729	1472	1547	45
H(14A)	2626	2589	7221	44	H(1C)	460	1485	-415	62
H(14B)	2652	2286	6509	44	H(1D)	1095	1138	-823	62
H(15A)	851	1954	6676	44	H(1E)	675	1928	-939	62
H(15B)	1049	3064	6858	44	H(2C)	4713	5048	665	112
H(16A)	-355	2992	5991	48	H(2D)	5065	4512	1119	112
H(16B)	-600	1875	5837	48	H(2E)	4205	4949	1193	112
H(17A)	4385	5269	7254	48	H(3C)	1133	5025	6650	53
H(17B)	5427	5016	7115	48	H(3D)	1967	5847	6586	53
H(18A)	4853	6722	5659	58	H(3E)	2263	5240	7003	53
H(18B)	4890	5670	5450	58	H(4C)	3277	2348	5306	83
H(19A)	1697	5991	4811	54	H(4D)	3582	2931	4860	83
H(19B)	1790	5693	4111	54	H(4E)	2495	2247	4713	83
H(20A)	-850	3099	4105	53	H(5C)	5622	143	1275	64
H(20B)	296	2926	4130	53	H(5D)	5994	-479	1655	64
H(21A)	-153	1978	4852	53	H(5E)	6279	-435	1052	64
H(21B)	-1211	2270	4909	53	H(6C)	10347	3067	2265	66
H(22A)	256	4350	3812	51	H(6D)	10231	2999	2901	66
H(22B)	31	4743	4464	51	H(6E)	9659	3549	2551	66
H(23A)	3441	5381	4512	57	H(7C)	5800(70)	1520(130)	4530(90)	180(80)
H(23B)	3521	6465	4720	57	H(7D)	4690(90)	1210(90)	4700(50)	110(40)
H(24A)	5465	6253	6555	56	H(7E)	5130(90)	700(60)	4310(50)	80(30)
H(24B)	4276	6305	6552	56	H(8C)	2140(60)	3650(50)	3790(30)	34(17)

H(25A)	7784	1715	380	40	H(8D)	2450(100)	4050(60)	3350(60)	120(50)
H(25B)	8833	2466	314	40	H(8E)	2500(60)	3050(50)	3490(40)	50(20)
H(26A)	10623	688	2382	38	H(9C)	4000(70)	1780(70)	3760(40)	80(30)
H(26B)	10480	-280	1916	38	H(9D)	3260(100)	1330(70)	3080(40)	100(40)
H(27A)	7122	2032	3557	37	H(9E)	2700(60)	1650(60)	3650(40)	50(20)
H(27B)	6087	1132	3414	37	H(10C)	1260(90)	580(70)	3630(40)	80(30)
H(28A)	6825	3716	1435	40	H(10D)	770(80)	1310(70)	3690(40)	80(30)
H(28B)	7785	3777	2008	40	H(10E)	420(80)	630(100)	4000(70)	130(60)
H(29A)	8760	3500	1229	40	H(11C)	6960(80)	-20(80)	4750(40)	90(30)
H(29B)	7738	3308	663	40	H(11D)	8000(200)	500(200)	5540(70)	330(160)
H(30A)	7272	253	3657	42	H(11E)	7550(140)	-260(110)	5390(70)	140(60)
H(30B)	8366	1050	3705	42	H(12C)	1220(130)	240(150)	5340(90)	101
H(31A)	6030	3356	2226	38	H(12D)	200(170)	390(140)	5000(70)	101
H(31B)	5744	2388	1730	38	H(12E)	780(150)	980(110)	5630(90)	101

Tabelle 93: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	22(1)	22(1)	23(1)	5(1)	7(1)	10(1)
Sb(2)	26(1)	27(1)	20(1)	8(1)	8(1)	10(1)
Sb(3)	27(1)	19(1)	23(1)	5(1)	7(1)	5(1)
Sb(4)	18(1)	25(1)	29(1)	6(1)	4(1)	8(1)
Sb(5)	20(1)	22(1)	22(1)	4(1)	7(1)	8(1)
Sb(6)	25(1)	22(1)	27(1)	10(1)	9(1)	9(1)
Sb(7)	18(1)	26(1)	23(1)	4(1)	6(1)	4(1)
Sb(8)	25(1)	24(1)	19(1)	3(1)	2(1)	6(1)
Sb(9)	22(1)	34(1)	21(1)	4(1)	1(1)	8(1)
Sb(10)	32(1)	27(1)	21(1)	10(1)	6(1)	9(1)
Sb(11)	23(1)	23(1)	37(1)	7(1)	12(1)	4(1)
K(1)	27(1)	29(1)	26(1)	9(1)	9(1)	14(1)
K(2)	26(1)	28(1)	26(1)	9(1)	4(1)	5(1)
K(3)	28(1)	28(1)	33(1)	13(1)	12(1)	12(1)
O(1)	23(2)	34(2)	27(2)	7(1)	8(1)	13(2)
O(2)	29(2)	30(2)	33(2)	13(2)	11(1)	16(2)
O(3)	24(2)	34(2)	31(2)	5(2)	10(1)	11(2)
O(4)	34(2)	32(2)	30(2)	14(2)	10(2)	16(2)
O(5)	23(2)	34(2)	28(2)	9(1)	7(1)	11(2)
O(6)	30(2)	35(2)	25(2)	8(1)	7(1)	9(2)
O(7)	34(2)	37(2)	42(2)	16(2)	9(2)	20(2)
O(8)	32(2)	36(2)	33(2)	14(2)	14(2)	10(2)
O(9)	39(2)	42(2)	35(2)	18(2)	10(2)	15(2)
O(10)	30(2)	39(2)	31(2)	7(2)	5(2)	6(2)
O(11)	43(2)	42(2)	42(2)	17(2)	16(2)	12(2)
O(12)	33(2)	33(2)	40(2)	2(2)	2(2)	8(2)
O(13)	33(2)	34(2)	28(2)	13(2)	11(2)	13(2)
O(14)	25(2)	24(2)	33(2)	9(1)	8(1)	6(2)
O(15)	34(2)	33(2)	24(2)	8(1)	9(1)	12(2)
O(16)	30(2)	25(2)	30(2)	8(1)	6(1)	7(2)
O(17)	25(2)	31(2)	42(2)	14(2)	12(2)	11(2)
O(18)	30(2)	28(2)	47(2)	18(2)	16(2)	12(2)
C(1)	31(3)	34(3)	32(3)	16(2)	7(2)	14(2)
C(2)	35(3)	39(3)	26(2)	8(2)	14(2)	17(3)

C(3)	27(3)	40(3)	42(3)	8(2)	11(2)	16(3)
C(4)	28(3)	55(4)	26(2)	20(2)	6(2)	10(3)
C(5)	56(4)	39(3)	36(3)	12(2)	7(3)	31(3)
C(6)	38(3)	48(3)	28(2)	7(2)	5(2)	28(3)
C(7)	34(3)	39(3)	28(3)	0(2)	9(2)	5(3)
C(8)	30(3)	35(3)	25(2)	10(2)	6(2)	12(2)
C(9)	34(3)	37(3)	40(3)	22(2)	7(2)	12(3)
C(10)	27(2)	32(3)	34(3)	3(2)	15(2)	7(2)
C(11)	24(2)	32(3)	39(3)	9(2)	14(2)	8(2)
C(12)	37(3)	34(3)	49(3)	11(2)	14(2)	22(3)
C(13)	38(3)	40(3)	38(3)	7(2)	0(2)	20(3)
C(14)	47(3)	33(3)	40(3)	18(2)	15(2)	20(3)
C(15)	50(4)	35(3)	37(3)	18(2)	19(3)	18(3)
C(16)	30(3)	45(4)	48(3)	20(3)	17(2)	8(3)
C(17)	30(3)	41(3)	42(3)	0(2)	-6(2)	14(3)
C(18)	37(3)	38(4)	58(4)	10(3)	12(3)	-8(3)
C(19)	54(4)	47(4)	46(3)	28(3)	19(3)	20(3)
C(20)	34(3)	58(4)	32(3)	6(3)	0(2)	8(3)
C(21)	32(3)	45(4)	48(4)	10(3)	5(3)	3(3)
C(22)	38(3)	64(4)	33(3)	20(3)	8(2)	21(3)
C(23)	60(4)	41(4)	49(4)	27(3)	23(3)	11(4)
C(24)	34(3)	33(3)	58(4)	3(3)	6(3)	-8(3)
C(25)	34(3)	42(3)	23(2)	11(2)	7(2)	9(3)
C(26)	27(2)	35(3)	37(3)	11(2)	8(2)	14(2)
C(27)	31(3)	28(3)	35(3)	8(2)	15(2)	6(2)
C(28)	37(3)	26(3)	38(3)	9(2)	5(2)	12(3)
C(29)	34(3)	42(3)	28(2)	17(2)	9(2)	13(3)
C(30)	33(3)	41(3)	31(3)	16(2)	7(2)	8(3)
C(31)	30(3)	31(3)	38(3)	9(2)	7(2)	16(2)
C(32)	29(3)	31(3)	43(3)	21(2)	9(2)	7(3)
C(33)	25(2)	36(3)	38(3)	9(2)	14(2)	12(2)
C(34)	48(3)	35(3)	35(3)	6(2)	22(3)	11(3)
C(35)	30(3)	29(3)	47(3)	13(2)	8(2)	14(2)
C(36)	34(3)	37(3)	51(3)	13(3)	25(3)	13(3)
N(1)	46(3)	39(3)	34(3)	9(2)	5(2)	8(3)
N(2)	49(4)	52(4)	113(7)	-13(4)	43(4)	0(3)
N(3)	31(2)	42(3)	37(2)	12(2)	10(2)	16(2)
N(4)	58(4)	53(4)	59(4)	8(3)	20(3)	23(3)
N(5)	52(3)	31(3)	39(3)	9(2)	7(2)	3(3)
N(6)	42(3)	38(3)	42(3)	7(2)	-1(2)	7(3)
N(7)	90(6)	62(4)	36(3)	12(3)	23(3)	32(4)
N(8)	48(3)	55(4)	47(3)	8(3)	10(3)	23(3)
N(9)	58(4)	30(3)	61(4)	3(3)	18(3)	10(3)
N(10)	48(4)	65(5)	51(4)	7(3)	9(3)	18(4)
N(11)	97(7)	66(5)	63(5)	-1(4)	-26(5)	4(5)
N(12)	93(12)	57(9)	59(8)	13(7)	37(8)	23(9)

Tabelle 94: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$.

5.1.19 [K(18-Krone-6)]₂As₄

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
As(1)	8772(1)	1155(1)	-52(1)	23(1)	H(2A)	6976	2065	2261	36
As(2)	10911(1)	950(1)	639(1)	22(1)	H(2B)	7976	1646	1680	36
K(1)	8510(1)	-1635(1)	1137(1)	21(1)	H(3A)	6004	1009	924	38
O(1)	9367(2)	-156(2)	2407(1)	28(1)	H(3B)	5023	1260	1537	38
O(2)	6662(2)	194(2)	1870(1)	28(1)	H(4A)	4483	-1110	1501	39
O(3)	5656(2)	-1513(2)	725(1)	28(1)	H(4B)	4016	-366	752	39
O(4)	6864(2)	-4061(2)	473(1)	25(1)	H(5A)	4164	-2318	69	30
O(5)	9555(2)	-4370(2)	1086(1)	27(1)	H(5B)	4614	-3227	764	30
O(6)	10499(2)	-2702(2)	2254(1)	25(1)	H(6A)	5399	-4097	-340	32
C(1)	8539(3)	860(3)	2684(2)	31(1)	H(6B)	6356	-2792	-341	32
C(2)	7518(3)	1315(3)	2091(2)	30(1)	H(7A)	8339	-4211	-169	34
C(3)	5614(3)	588(3)	1335(2)	32(1)	H(7B)	7402	-5531	-175	34
C(4)	4807(3)	-638(3)	1084(2)	32(1)	H(8A)	8302	-5951	1053	33
C(5)	4947(3)	-2637(3)	393(2)	25(1)	H(8B)	9423	-6066	500	33
C(6)	5900(3)	-3415(3)	-31(2)	27(1)	H(9A)	11018	-5590	1507	36
C(7)	7847(3)	-4815(3)	134(2)	28(1)	H(9B)	9938	-5214	2054	36
C(8)	8806(3)	-5437(2)	714(2)	28(1)	H(10A)	12024	-4018	2337	36
C(9)	10453(3)	-4854(3)	1672(2)	30(1)	H(10B)	11790	-3285	1567	36
C(10)	11330(3)	-3690(3)	1960(2)	30(1)	H(11A)	11698	-1102	2187	37
C(11)	11278(3)	-1598(3)	2565(2)	31(1)	H(11B)	12003	-1940	2921	37
C(12)	10359(3)	-665(3)	2929(2)	28(1)	H(12A)	9929	-1166	3303	33
H(1A)	9099	1636	2868	37	H(12B)	10886	90	3165	33
H(1B)	8082	487	3086	37					

Tabelle 95: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)]₂As₄.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	19(1)	21(1)	29(1)	1(1)	5(1)	2(1)
As(2)	22(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
K(1)	22(1)	23(1)	20(1)	0(1)	3(1)	0(1)
O(1)	32(1)	30(1)	21(1)	-4(1)	4(1)	2(1)
O(2)	30(1)	27(1)	27(1)	0(1)	2(1)	2(1)
O(3)	21(1)	29(1)	35(1)	-5(1)	2(1)	1(1)
O(4)	26(1)	29(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
O(5)	29(1)	21(1)	29(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
O(6)	21(1)	26(1)	28(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(1)	35(2)	33(1)	27(2)	-10(1)	8(1)	-1(1)
C(2)	36(2)	24(1)	32(2)	-6(1)	8(1)	2(1)
C(3)	35(2)	30(1)	29(2)	-1(1)	1(1)	11(1)
C(4)	25(2)	40(1)	31(2)	-3(1)	1(1)	9(1)
C(5)	21(1)	27(1)	26(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(6)	28(1)	30(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	-6(1)
C(7)	26(1)	30(1)	29(2)	-10(1)	8(1)	-5(1)
C(8)	26(1)	21(1)	38(2)	-7(1)	9(1)	-2(1)
C(9)	34(2)	26(1)	30(2)	1(1)	4(1)	8(1)
C(10)	24(1)	35(1)	30(2)	-1(1)	-1(1)	8(1)
C(11)	24(1)	33(1)	34(2)	-3(1)	-2(1)	-4(1)
C(12)	28(1)	30(1)	25(1)	-4(1)	-1(1)	-8(1)

Tabelle 96: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von [K(18-Krone-6)]₂As₄.

5.1.20 [(Rb_{0.65}Cs_{0.35})(2,2,2-crypt)]₂As₄ · 2NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	3556(1)	9755(1)	3359(1)	19(1)	C(23)	6909(5)	2866(4)	2760(3)	25(1)
Cs(1)	3556(1)	9755(1)	3359(1)	19(1)	C(24)	7992(6)	3227(4)	189(3)	28(1)
Rb(2)	6627(1)	5309(1)	1494(1)	20(1)	C(25)	7758(6)	5053(4)	3149(3)	25(1)
Cs(2)	6627(1)	5309(1)	1494(1)	20(1)	C(26)	7369(5)	4912(4)	-446(3)	27(1)
As(1)	1455(1)	5050(1)	5010(1)	23(1)	C(27)	8010(5)	2488(4)	2096(3)	26(1)
As(2)	161(1)	5538(1)	4151(1)	25(1)	C(28)	7201(5)	7476(4)	81(2)	25(1)
As(3)	8457(1)	10061(1)	88(1)	23(1)	C(29)	3024(5)	6892(5)	1743(3)	31(1)
As(4)	9991(1)	9374(1)	825(1)	21(1)	C(30)	7620(5)	3991(4)	3251(3)	26(1)
N(1)	4648(6)	2456(5)	2058(3)	37(1)	C(31)	5283(5)	7166(4)	-25(3)	27(1)
N(2)	1373(6)	3678(5)	2573(3)	41(1)	C(32)	9016(6)	6511(5)	1515(3)	30(1)
N(3)	6622(4)	3957(3)	2922(2)	22(1)	C(33)	5286(5)	4378(4)	3413(3)	27(1)
N(4)	6664(4)	6663(3)	60(2)	23(1)	C(34)	8528(6)	6251(4)	2304(3)	31(1)
N(5)	6322(4)	9527(3)	3410(2)	20(1)	C(35)	3025(5)	5939(5)	2243(3)	30(1)
N(6)	812(4)	9947(4)	3286(2)	24(1)	C(36)	7500(6)	5982(4)	-534(3)	28(1)
O(1)	5476(3)	9944(3)	2017(2)	22(1)	H(1AN)	5130(60)	2780(50)	1670(30)	36(17)
O(2)	3813(3)	11244(3)	4170(2)	23(1)	H(1BN)	4730(90)	1820(50)	2000(40)	60(30)
O(3)	5268(4)	7748(3)	3945(2)	28(1)	H(1CN)	3780(70)	2840(70)	2060(50)	70(30)
O(4)	2471(4)	8123(3)	4126(2)	27(1)	H(2AN)	1100(120)	4100(90)	2970(50)	110(40)
O(5)	3021(3)	9788(3)	1963(2)	24(1)	H(2BN)	730(90)	4010(80)	2310(50)	90(30)
O(6)	1276(3)	11646(3)	3855(2)	25(1)	H(2CN)	1510(120)	3040(70)	2820(60)	110(40)
C(1)	1467(6)	12152(4)	4385(3)	30(1)	H(1A)	1431	11716	4846	36
C(2)	6217(5)	7906(4)	4228(3)	27(1)	H(1B)	758	12855	4464	36
C(3)	6169(5)	10255(4)	3928(3)	24(1)	H(2A)	6790	7217	4410	32
C(4)	5086(5)	11335(4)	3865(3)	26(1)	H(2B)	5749	8366	4632	32
C(5)	1515(6)	8060(5)	3803(3)	29(1)	H(3A)	7017	10354	3851	29
C(6)	1658(5)	10328(5)	1961(3)	28(1)	H(3B)	5964	9928	4419	29
C(7)	7033(5)	9808(5)	2684(2)	25(1)	H(4A)	5184	11847	4121	31
C(8)	6809(5)	9389(4)	2083(3)	26(1)	H(4B)	5163	11598	3355	31
C(9)	91(5)	11420(5)	4098(3)	30(1)	H(5A)	1144	7527	4081	35
C(10)	5272(5)	9622(5)	1411(2)	26(1)	H(5B)	1943	7842	3309	35
C(11)	846(5)	9802(4)	2537(2)	26(1)	H(6A)	1524	10300	1488	34
C(12)	-126(5)	11020(4)	3488(3)	29(1)	H(6B)	1379	11079	2051	34
C(13)	2774(5)	12272(4)	4122(3)	28(1)	H(7A)	7990	9526	2660	30
C(14)	7050(5)	8414(4)	3647(3)	26(1)	H(7B)	6746	10589	2608	30
C(15)	3851(5)	10193(5)	1380(2)	26(1)	H(8A)	7431	9487	1627	32
C(16)	4538(6)	7209(5)	4460(3)	37(1)	H(8B)	6976	8623	2186	32
C(17)	418(5)	9140(5)	3793(3)	30(1)	H(9A)	-666	12069	4262	36
C(18)	3504(6)	7098(5)	4165(4)	37(1)	H(9B)	162	10878	4507	36
O(7)	7956(4)	6820(3)	1169(2)	25(1)	H(10A)	5484	8848	1461	31
O(8)	7552(3)	3018(3)	1470(2)	25(1)	H(10B)	5859	9795	964	31
O(9)	4123(4)	6602(3)	1115(2)	27(1)	H(11A)	-70	10091	2479	31
O(10)	7940(4)	4296(3)	125(2)	25(1)	H(11B)	1206	9036	2470	31
O(11)	8333(4)	5262(3)	2411(2)	24(1)	H(12A)	-1034	11015	3624	35
O(12)	4126(3)	5583(3)	2567(2)	26(1)	H(12B)	-62	11525	3063	35
C(19)	4246(5)	7516(4)	671(3)	26(1)	H(13A)	2883	12572	3619	33
C(20)	4139(5)	4687(4)	3073(3)	26(1)	H(13B)	2830	12762	4414	33
C(21)	8534(5)	2630(4)	823(3)	28(1)	H(14A)	7791	8400	3823	31
C(22)	8374(5)	7085(4)	415(3)	25(1)	H(14B)	7432	7983	3227	31
H(15A)	3599	10960	1411	31	H(26A)	6427	5001	-335	32

H(15B)	3735	10089	919	31	H(26B)	7830	4550	-895	32
H(16A)	4103	7604	4896	44	H(27A)	8785	2643	2108	31
H(16B)	5141	6498	4593	44	H(27B)	8283	1714	2084	31
H(17A)	-325	9061	3671	36	H(28A)	6488	8062	353	30
H(17B)	94	9392	4280	36	H(28B)	7467	7768	-414	30
H(18A)	3910	6829	3683	45	H(29A)	2181	7210	1594	37
H(18B)	3131	6590	4481	45	H(29B)	3100	7425	1990	37
H(19A)	4511	7930	921	32	H(30A)	8485	3456	3043	31
H(19B)	3387	7970	564	32	H(30B)	7382	3792	3770	31
H(20A)	4224	4086	2827	31	H(31A)	5080	6658	-228	32
H(20B)	3301	4866	3448	31	H(31B)	5221	7791	-373	32
H(21A)	8743	1864	814	34	H(32A)	9351	7093	1449	36
H(21B)	9354	2737	806	34	H(32B)	9750	5884	1299	36
H(22A)	9065	6454	181	30	H(33A)	5220	5006	3622	32
H(22B)	8753	7642	343	30	H(33B)	5202	3835	3811	32
H(23A)	6094	2827	2698	29	H(34A)	9180	6207	2563	37
H(23B)	7148	2378	3176	29	H(34B)	7685	6820	2498	37
H(24A)	8563	2877	-253	33	H(35A)	2190	6113	2621	36
H(24B)	7096	3226	252	33	H(35B)	3084	5367	1978	36
H(25A)	6880	5610	3299	30	H(36A)	8434	5872	-579	34
H(25B)	8324	5057	3449	30	H(36B)	7270	6356	-985	34

Tabelle 97: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	17(1)	20(1)	20(1)	-3(1)	-4(1)	-7(1)
Cs(1)	17(1)	20(1)	20(1)	-3(1)	-4(1)	-7(1)
Rb(2)	20(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
Cs(2)	20(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
As(1)	21(1)	24(1)	24(1)	-2(1)	-5(1)	-9(1)
As(2)	26(1)	29(1)	20(1)	2(1)	-6(1)	-12(1)
As(3)	19(1)	27(1)	23(1)	1(1)	-5(1)	-10(1)
As(4)	21(1)	21(1)	19(1)	0(1)	-5(1)	-9(1)
N(1)	47(3)	34(3)	35(3)	0(2)	-15(2)	-18(3)
N(2)	36(3)	47(3)	32(3)	0(2)	-11(2)	-4(3)
N(3)	18(2)	21(2)	26(2)	-2(2)	-6(2)	-6(2)
N(4)	24(2)	21(2)	22(2)	-3(2)	-6(2)	-4(2)
N(5)	21(2)	21(2)	19(2)	-4(2)	-4(2)	-10(2)
N(6)	17(2)	27(2)	25(2)	-2(2)	-5(2)	-6(2)
O(1)	19(2)	27(2)	23(2)	-8(1)	1(1)	-11(2)
O(2)	24(2)	19(2)	24(2)	-5(1)	-7(1)	-3(2)
O(3)	31(2)	25(2)	32(2)	4(1)	-17(2)	-13(2)
O(4)	27(2)	24(2)	34(2)	3(2)	-14(2)	-12(2)
O(5)	23(2)	27(2)	20(2)	3(1)	-7(1)	-9(2)
O(6)	22(2)	27(2)	26(2)	-12(1)	-2(1)	-6(2)
C(1)	36(3)	25(3)	23(2)	-10(2)	-6(2)	-3(2)
C(2)	30(3)	25(3)	27(2)	-3(2)	-14(2)	-7(2)
C(3)	26(2)	32(3)	22(2)	-7(2)	-7(2)	-15(2)
C(4)	36(3)	28(3)	19(2)	-5(2)	-4(2)	-17(2)
C(5)	32(3)	33(3)	32(3)	5(2)	-14(2)	-22(3)
C(6)	22(2)	34(3)	28(2)	-1(2)	-8(2)	-10(2)
C(7)	22(2)	36(3)	21(2)	-5(2)	-1(2)	-16(2)

C(8)	21(2)	33(3)	22(2)	-8(2)	0(2)	-7(2)
C(9)	22(2)	36(3)	24(2)	-7(2)	-1(2)	-4(2)
C(10)	29(3)	37(3)	17(2)	-6(2)	0(2)	-17(2)
C(11)	22(2)	33(3)	22(2)	-2(2)	-9(2)	-6(2)
C(12)	18(2)	32(3)	30(2)	-5(2)	-5(2)	-2(2)
C(13)	39(3)	17(2)	26(2)	-4(2)	-11(2)	-6(2)
C(14)	17(2)	26(3)	32(2)	-6(2)	-10(2)	-1(2)
C(15)	31(3)	34(3)	19(2)	2(2)	-8(2)	-18(2)
C(16)	40(3)	29(3)	40(3)	10(2)	-19(3)	-9(3)
C(17)	25(3)	41(3)	27(2)	5(2)	-5(2)	-20(3)
C(18)	38(3)	22(3)	54(3)	8(2)	-18(3)	-12(3)
O(7)	25(2)	25(2)	26(2)	4(1)	-9(1)	-12(2)
O(8)	23(2)	23(2)	25(2)	-5(1)	-2(1)	-4(2)
O(9)	26(2)	27(2)	21(2)	-4(1)	-5(1)	-4(2)
O(10)	32(2)	20(2)	24(2)	-6(1)	-9(1)	-7(2)
O(11)	33(2)	20(2)	23(2)	0(1)	-10(1)	-12(2)
O(12)	22(2)	31(2)	25(2)	3(1)	-8(1)	-10(2)
C(19)	28(3)	23(3)	24(2)	-3(2)	-10(2)	-3(2)
C(20)	20(2)	29(3)	26(2)	-2(2)	-3(2)	-8(2)
C(21)	26(3)	18(2)	34(3)	-9(2)	2(2)	-5(2)
C(22)	32(3)	23(2)	24(2)	0(2)	-6(2)	-14(2)
C(23)	26(3)	19(2)	28(2)	1(2)	-4(2)	-10(2)
C(24)	31(3)	24(3)	31(2)	-9(2)	-5(2)	-13(2)
C(25)	30(3)	27(3)	23(2)	-3(2)	-9(2)	-13(2)
C(26)	27(3)	29(3)	23(2)	-11(2)	-6(2)	-5(2)
C(27)	23(2)	21(2)	30(2)	0(2)	-3(2)	-6(2)
C(28)	31(3)	22(2)	19(2)	-2(2)	-3(2)	-9(2)
C(29)	21(2)	34(3)	30(3)	-3(2)	-3(2)	-4(2)
C(30)	27(3)	25(3)	28(2)	5(2)	-13(2)	-10(2)
C(31)	26(3)	28(3)	22(2)	1(2)	-10(2)	-5(2)
C(32)	26(3)	30(3)	43(3)	6(2)	-17(2)	-17(2)
C(33)	25(3)	28(3)	23(2)	2(2)	-3(2)	-9(2)
C(34)	43(3)	24(3)	37(3)	3(2)	-22(2)	-17(3)
C(35)	21(2)	39(3)	31(3)	-4(2)	-6(2)	-11(2)
C(36)	30(3)	28(3)	23(2)	-2(2)	-3(2)	-8(2)

Tabelle 98: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

5.1.21 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	10263(2)	7330(2)	2405(1)	44(1)	N(3)	9821(17)	5890(20)	3591(7)	58(5)
Rb(2)	9693(2)	13031(2)	2642(1)	45(1)	N(4)	10910(20)	7230(20)	1024(8)	77(6)
Rb(3)	7052(2)	7689(2)	940(1)	48(1)	N(5)	7388(11)	13257(14)	3312(7)	55(5)
Rb(4)	12854(2)	7685(2)	4081(1)	42(1)	N(6)	4742(14)	1943(14)	2455(7)	69(6)
As(1)	10538(2)	10137(2)	3532(1)	44(1)	H(1A)	5194	10444	-269	92
As(2)	8537(2)	9582(3)	3139(1)	42(1)	H(1B)	5536	11929	65	92
As(3)	7880(2)	10089(2)	2145(1)	45(1)	H(2A)	7465	11017	284	95
As(4)	9322(2)	10304(3)	1516(1)	45(1)	H(2B)	7038	11397	-372	95
As(5)	11365(2)	10637(3)	1909(1)	44(1)	H(3A)	8824	9237	18	91
As(6)	11985(2)	10240(2)	2902(1)	44(1)	H(3B)	8406	9541	-644	91
O(1)	5599(14)	10189(15)	574(7)	57(4)	H(4A)	9170	7278	-561	109

O(2)	7079(13)	9210(20)	-212(6)	67(5)	H(4B)	7774	7125	-750	109
O(3)	8327(16)	6550(20)	60(8)	75(5)	H(5A)	9385	5007	-132	91
O(4)	7320(17)	4411(19)	650(7)	84(5)	H(5B)	8011	4698	-348	91
O(5)	5814(16)	5333(19)	1411(7)	70(5)	H(6A)	8705	3264	454	106
O(6)	4507(11)	7986(18)	1174(5)	59(4)	H(6B)	9088	4703	813	106
O(7)	13817(12)	10304(14)	4653(6)	51(4)	H(7A)	7777	3953	1455	141
O(8)	15243(11)	8931(17)	3935(5)	54(4)	H(7B)	7331	2583	1069	141
O(9)	14416(14)	6248(19)	3463(7)	64(4)	H(8A)	5950	3180	1614	122
O(10)	13182(13)	4337(16)	4095(5)	58(4)	H(8B)	5428	3464	961	122
O(11)	11679(12)	5618(17)	4788(6)	48(4)	H(9A)	4632	4985	1902	73
O(12)	12425(11)	8458(14)	5277(6)	51(4)	H(9B)	4094	5283	1251	73
C(1)	5740(30)	10890(30)	46(10)	77(7)	H(10A)	3860	7343	1869	113
C(2)	6900(30)	10750(30)	-58(11)	79(8)	H(10B)	5268	7526	1971	113
C(3)	8250(20)	8950(40)	-317(10)	76(8)	H(11A)	5115	9853	1543	83
C(4)	8400(20)	7430(40)	-438(12)	91(9)	H(11B)	3703	9755	1421	83
C(5)	8580(20)	5100(30)	-33(13)	76(8)	H(12A)	3864	9812	395	81
C(6)	8510(20)	4300(30)	502(15)	88(11)	H(12B)	4189	11320	720	81
C(7)	7180(40)	3620(40)	1134(14)	117(13)	H(13A)	15566	10388	4847	59
C(8)	6030(40)	3790(30)	1281(14)	102(11)	H(13B)	14971	11912	4643	59
C(9)	4720(20)	5580(20)	1565(9)	61(6)	H(14A)	14451	10888	3704	65
C(10)	4580(20)	7190(40)	1699(9)	94(11)	H(14B)	15852	11021	3898	65
C(11)	4432(19)	9520(30)	1267(10)	70(7)	H(15A)	16055	9027	3247	65
C(12)	4420(20)	10290(30)	695(11)	68(7)	H(15B)	14642	8919	3096	65
C(13)	14938(17)	10850(30)	4575(8)	49(5)	H(16A)	15569	6649	2959	76
C(14)	15128(18)	10540(20)	3979(10)	54(6)	H(16B)	16114	6633	3618	76
C(15)	15340(20)	8580(20)	3357(8)	54(6)	H(17A)	15072	4190	3623	60
C(16)	15430(20)	6950(20)	3341(10)	63(7)	H(17B)	14495	4434	2970	60
C(17)	14417(18)	4660(30)	3368(9)	50(6)	H(18A)	12597	4717	3274	59
C(18)	13236(17)	4150(20)	3501(8)	49(5)	H(18B)	13120	3117	3397	59
C(19)	12219(17)	3620(30)	4272(8)	52(6)	H(19A)	12378	2569	4294	63
C(20)	11990(20)	4130(20)	4818(12)	59(7)	H(19B)	11507	3781	3986	63
C(21)	11360(20)	6200(20)	5322(9)	57(6)	H(20A)	11347	3560	4938	71
C(22)	11241(18)	7840(30)	5267(8)	57(6)	H(20B)	12707	3999	5104	71
C(23)	12340(20)	10040(20)	5249(9)	54(6)	H(21A)	11985	5948	5643	68
C(24)	13550(18)	10590(30)	5195(8)	50(5)	H(21B)	10612	5765	5393	68
N(1)	11582(19)	4610(20)	2015(9)	69(6)	H(22A)	10730	8088	4907	68
N(2)	7856(15)	5840(20)	2423(7)	56(5)	H(22B)	10879	8229	5585	68
H(23A)	12087	10429	5596	65	H(3D)	9177	5299	3537	87
H(23B)	11765	10342	4917	65	H(3E)	9585	6828	3599	87
H(24A)	13588	11645	5267	60	H(4C)	10395	6623	810	115
H(24B)	14140	10111	5483	60	H(4D)	11656	6913	1030	115
H(1C)	11583	4863	1647	103	H(4E)	10832	8140	872	115
H(1D)	11331	3677	2031	103	H(5C)	7481	12630	3609	83
H(1E)	12322	4694	2212	103	H(5D)	6722	13027	3068	83
H(2C)	7498	6671	2512	84	H(5E)	7328	14178	3441	83
H(2D)	7854	5185	2708	84	H(6C)	4666	2907	2521	104
H(2E)	7459	5468	2095	84	H(6D)	5507	1739	2431	104
H(3C)	10279	5662	3926	87	H(6E)	4515	1425	2744	104

Tabelle 99: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	54(1)	35(2)	44(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
Rb(2)	55(1)	36(2)	45(1)	0(1)	11(1)	2(1)
Rb(3)	53(1)	43(1)	46(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
Rb(4)	52(1)	37(1)	39(1)	2(1)	8(1)	2(1)
As(1)	49(1)	42(2)	38(1)	1(1)	3(1)	3(1)
As(2)	49(1)	37(2)	42(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
As(3)	46(1)	46(2)	42(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
As(4)	55(1)	43(2)	35(1)	0(1)	7(1)	3(1)
As(5)	50(1)	43(2)	42(1)	0(1)	13(1)	1(1)
As(6)	44(1)	44(2)	44(1)	2(1)	5(1)	0(1)
O(1)	67(10)	35(9)	69(10)	9(7)	12(8)	6(7)
O(2)	59(10)	84(14)	57(9)	1(9)	5(8)	-26(9)
O(3)	82(12)	69(14)	70(12)	-17(10)	2(9)	-10(10)
O(4)	118(15)	43(10)	79(12)	-15(9)	-22(10)	14(10)
O(5)	88(13)	47(12)	72(11)	12(9)	5(9)	-21(9)
O(6)	56(8)	66(11)	52(8)	-7(8)	3(6)	5(8)
O(7)	51(8)	26(8)	69(10)	-11(7)	-11(7)	3(7)
O(8)	58(8)	72(11)	33(7)	19(7)	14(6)	23(7)
O(9)	66(10)	54(12)	75(11)	-3(9)	26(9)	11(8)
O(10)	84(10)	45(9)	38(8)	-20(7)	-6(7)	-6(8)
O(11)	57(8)	40(10)	46(8)	11(7)	5(7)	-1(7)
O(12)	47(8)	47(10)	65(9)	1(7)	22(7)	-3(6)
C(1)	110(20)	59(18)	54(14)	13(13)	-16(14)	-3(15)
C(2)	90(20)	80(20)	63(16)	2(15)	-26(14)	-32(17)
C(3)	52(16)	130(30)	53(14)	10(15)	23(12)	-2(15)
C(4)	65(16)	130(30)	84(19)	10(20)	26(14)	3(17)
C(5)	61(16)	70(20)	90(20)	-6(17)	-4(14)	29(13)
C(6)	38(13)	51(18)	160(30)	-36(19)	-23(16)	39(12)
C(7)	200(40)	70(20)	80(20)	22(18)	-20(20)	0(30)
C(8)	190(40)	27(17)	80(20)	19(15)	0(20)	-20(20)
C(9)	79(17)	35(15)	60(13)	31(12)	-21(12)	-17(12)
C(10)	66(15)	180(40)	27(12)	18(16)	-7(11)	3(18)
C(11)	42(13)	90(20)	76(17)	-29(15)	4(12)	26(13)
C(12)	77(17)	38(15)	84(17)	-21(13)	1(13)	7(12)
C(13)	47(13)	52(15)	43(11)	6(10)	-8(9)	3(10)
C(14)	45(12)	38(14)	83(16)	1(13)	22(11)	-4(11)
C(15)	74(15)	47(15)	43(12)	6(10)	12(11)	22(11)
C(16)	69(15)	64(17)	53(13)	10(11)	-3(12)	33(13)
C(17)	35(11)	74(17)	37(11)	-14(11)	-4(9)	20(11)
C(18)	48(12)	53(15)	44(12)	-17(10)	1(9)	14(10)
C(19)	39(12)	69(16)	47(12)	6(11)	0(10)	-28(11)
C(20)	54(14)	21(14)	100(20)	9(12)	8(13)	0(10)
C(21)	69(15)	48(15)	58(13)	-4(11)	26(12)	12(11)
C(22)	78(14)	65(16)	34(10)	-11(11)	27(10)	0(13)
C(23)	67(15)	56(16)	39(11)	-15(10)	8(10)	10(11)
C(24)	60(14)	49(15)	43(12)	-8(11)	14(10)	4(12)
N(1)	88(14)	55(13)	74(13)	9(11)	44(12)	18(11)
N(2)	69(12)	51(11)	52(10)	-14(9)	23(9)	-8(9)
N(3)	87(13)	48(11)	38(9)	3(9)	7(9)	20(10)
N(4)	124(17)	28(11)	84(13)	5(10)	33(13)	27(10)
N(5)	60(11)	42(11)	61(11)	-9(8)	2(9)	20(8)

N(6)	104(15)	51(12)	63(12)	-10(9)	44(12)	-3(10)
------	---------	--------	--------	--------	--------	--------

Tabelle 100: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.

5.1.22 $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	2580(1)	7246(1)	4936(1)	24(1)	H(1BN)	5540(60)	6980(20)	7750(40)	10(14)
Bi(2)	4958(1)	7740(1)	4946(1)	25(1)	H(1CN)	5440(130)	7250(40)	6930(80)	90(40)
Cs(1)	1835(1)	8494(1)	5051(1)	20(1)	H(2AN)	1370(110)	7840(40)	7280(70)	60(30)
Cs(2)	5705(1)	6495(1)	5080(1)	21(1)	H(2BN)	2630(110)	7870(30)	6900(70)	60(30)
N(1)	5866(9)	6998(2)	7140(4)	41(2)	H(2CN)	2190(110)	8080(30)	7700(80)	60(30)
N(2)	1828(10)	8061(2)	7154(4)	49(2)	H(3AN)	490(150)	9090(30)	3360(90)	120(50)
N(3)	438(10)	9351(2)	3568(6)	51(2)	H(3BN)	-120(100)	9330(30)	4040(60)	70(30)
N(4)	7219(8)	5623(2)	3822(4)	36(2)	H(3CN)	1280(70)	9410(30)	3740(60)	50(30)
N(5)	10057(10)	5025(3)	6505(6)	58(2)	H(4AN)	7700(80)	5670(30)	4430(60)	40(20)
N(6)	-1253(9)	7488(3)	5973(4)	57(2)	H(4BN)	7340(90)	5830(30)	3680(50)	30(30)
N(7)	3198(9)	10224(2)	3345(5)	49(2)	H(4CN)	6430(110)	5540(30)	3870(60)	60(30)
O(1)	3766(4)	9288(1)	4335(3)	24(1)	H(5AN)	10150(120)	5240(40)	7110(90)	90(40)
O(2)	2981(4)	8620(1)	3134(2)	24(1)	H(5BN)	11080(90)	4910(30)	6290(50)	40(20)
O(3)	349(5)	8339(1)	3085(3)	27(1)	H(5CN)	9620(120)	5170(40)	6050(80)	80(30)
O(4)	-1162(5)	8447(2)	4708(3)	29(1)	H(6AN)	-450(80)	7670(30)	5750(60)	60(30)
O(5)	-471(5)	9137(2)	5927(3)	28(1)	H(6BN)	-2040(100)	7670(40)	6170(140)	240(110)
O(6)	2247(5)	9388(1)	5964(3)	25(1)	H(6CN)	-1450(70)	7220(20)	5630(50)	25(18)
C(1)	4672(7)	9041(2)	3820(4)	29(1)	H(7AN)	3160(100)	9970(30)	3550(60)	50(30)
C(2)	4027(8)	8909(2)	2931(4)	33(2)	H(7BN)	2950(110)	10270(30)	2770(70)	60(30)
C(3)	2390(7)	8443(2)	2328(4)	30(2)	H(7CN)	2310(140)	10210(40)	3530(80)	90(40)
C(4)	1370(8)	8123(2)	2602(4)	32(2)	H(1A)	4890(60)	8790(20)	4150(40)	14(15)
C(5)	-659(8)	8047(2)	3361(4)	30(2)	H(1B)	5340(70)	9210(20)	3600(40)	21(16)
C(6)	-1704(7)	8288(3)	3864(4)	31(2)	H(2A)	4610(70)	8740(20)	2420(40)	19(16)
C(7)	-2083(8)	8678(3)	5239(6)	34(2)	H(2B)	4040(100)	9220(30)	2530(60)	70(30)
C(8)	-1426(7)	8812(2)	6122(4)	29(1)	H(3A)	2060(70)	8660(20)	1960(40)	14(15)
C(9)	230(7)	9266(2)	6734(4)	30(2)	H(3B)	3160(100)	8350(30)	1930(60)	50(30)
C(10)	1240(8)	9588(2)	6485(5)	34(2)	H(4A)	1780(70)	7950(20)	3000(40)	15(15)
C(11)	3277(7)	9669(2)	5711(4)	29(2)	H(4B)	1010(90)	8020(30)	2070(60)	40(20)
C(12)	4315(8)	9416(2)	5197(4)	30(2)	H(5A)	-1060(70)	7900(20)	2790(50)	27(18)
O(7)	7192(5)	6600(1)	3108(3)	25(1)	H(5B)	-380(60)	7855(19)	3710(40)	4(13)
O(8)	8740(5)	6527(1)	4730(3)	26(1)	H(6A)	-1920(90)	8550(30)	3490(60)	40(20)
O(9)	8049(5)	5862(1)	5994(3)	27(1)	H(6B)	-2470(70)	8070(20)	3960(40)	24(17)
O(10)	5325(5)	5622(1)	6105(3)	27(1)	H(7A)	-2390(80)	8810(30)	4940(50)	20(20)
O(11)	3822(5)	5655(1)	4473(3)	29(1)	H(7B)	-2400(150)	8570(50)	5510(100)	100(60)
O(12)	4589(5)	6279(2)	3153(3)	28(1)	H(8A)	-1060(70)	8550(20)	6410(40)	14(15)
C(13)	8183(7)	6906(2)	3354(4)	27(1)	H(8B)	-2220(90)	8880(30)	6540(60)	50(20)
C(14)	9246(7)	6683(3)	3871(4)	32(2)	H(9A)	-290(70)	9360(20)	7170(40)	16(15)
C(15)	9688(7)	6290(2)	5250(5)	32(2)	H(9B)	590(70)	9010(20)	7050(40)	17(15)
C(16)	9059(7)	6169(2)	6155(4)	32(2)	H(10A)	1500(80)	9680(30)	7040(60)	40(20)
C(17)	7417(8)	5744(2)	6828(4)	32(2)	H(10B)	880(80)	9790(20)	6120(50)	28(19)
C(18)	6347(7)	5420(2)	6621(4)	30(2)	H(11A)	3780(70)	9790(20)	6250(50)	28(18)
C(19)	4230(7)	5351(2)	5942(4)	30(2)	H(11B)	3080(70)	9920(20)	5360(40)	22(17)
C(20)	3252(8)	5572(2)	5346(4)	31(2)	H(12A)	4600(60)	9180(20)	5500(40)	11(14)
C(21)	2917(7)	5865(2)	3857(4)	31(2)	H(12B)	5230(70)	9580(20)	5130(40)	20(16)
C(22)	3618(7)	5964(2)	2980(4)	30(2)	H(13A)	7860(60)	7127(19)	3770(40)	8(14)

C(23)	5177(7)	6443(2)	2337(4)	29(2)	H(13B)	8430(80)	7050(30)	2770(60)	40(20)
C(24)	6127(7)	6790(2)	2591(4)	27(1)	H(14A)	9990(80)	6880(20)	3950(50)	30(19)
H(1AN)	6610(80)	7110(20)	7190(40)	13(18)	H(14B)	9290(70)	6340(20)	3480(40)	20(16)
H(15A)	10340(90)	6470(30)	5450(50)	40(20)	H(20A)	2570(80)	5370(20)	5260(50)	28(18)
H(15B)	9910(60)	6050(20)	4870(40)	16(16)	H(20B)	2900(80)	5860(30)	5580(50)	33(19)
H(16A)	8860(90)	6410(30)	6480(60)	50(20)	H(21A)	7510(80)	3850(30)	5940(50)	40(20)
H(16B)	9910(80)	6030(20)	6550(50)	32(19)	H(21B)	7860(80)	4340(20)	6300(50)	31(19)
H(17A)	6970(60)	6000(20)	7120(40)	14(15)	H(22A)	4010(70)	5690(20)	2670(40)	24(17)
H(17B)	8020(80)	5640(20)	7200(50)	26(18)	H(22B)	2910(90)	6050(30)	2560(50)	40(20)
H(18A)	6570(80)	5220(30)	6230(50)	31(19)	H(23A)	4450(90)	6590(30)	1930(50)	40(20)
H(18B)	5980(100)	5270(30)	7210(60)	60(30)	H(23B)	5540(110)	6190(40)	1990(70)	80(30)
H(19A)	3730(90)	5330(30)	6600(60)	50(20)	H(24A)	6380(60)	6917(18)	2020(40)	6(13)
H(19B)	4440(90)	5070(30)	5760(60)	50(30)	H(24B)	5630(80)	6980(30)	3000(50)	33(19)

Tabelle 101: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-}6)]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	22(1)	24(1)	27(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
Bi(2)	22(1)	24(1)	31(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
Cs(1)	24(1)	23(1)	15(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
Cs(2)	25(1)	22(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
N(1)	56(5)	40(4)	28(3)	1(3)	-7(3)	-2(4)
N(2)	80(6)	40(4)	27(3)	8(3)	6(3)	2(4)
N(3)	65(6)	28(4)	60(5)	7(3)	-11(4)	5(4)
N(4)	47(5)	22(3)	38(3)	-5(3)	3(3)	-4(3)
N(5)	59(6)	54(5)	61(5)	22(4)	11(4)	11(4)
N(6)	76(6)	68(5)	27(3)	3(3)	1(3)	15(5)
N(7)	65(6)	38(4)	41(4)	8(3)	-22(4)	-7(4)
O(1)	23(3)	30(2)	19(2)	0(2)	-4(2)	2(2)
O(2)	23(3)	35(2)	13(2)	1(2)	2(2)	-3(2)
O(3)	41(3)	22(2)	19(2)	-2(2)	1(2)	-3(2)
O(4)	32(3)	41(3)	15(2)	-4(2)	0(2)	1(2)
O(5)	29(3)	33(2)	23(2)	-2(2)	1(2)	-5(2)
O(6)	25(3)	27(2)	22(2)	-3(2)	-1(2)	-6(2)
C(1)	30(4)	34(4)	22(3)	7(3)	3(3)	-6(3)
C(2)	37(5)	41(4)	20(3)	1(3)	6(3)	-6(3)
C(3)	27(4)	47(4)	16(3)	-5(3)	-2(2)	1(3)
C(4)	44(5)	35(4)	16(3)	-9(3)	-1(3)	0(3)
C(5)	40(5)	33(4)	18(3)	2(3)	-3(3)	-14(3)
C(6)	27(4)	48(4)	19(3)	-2(3)	-7(2)	-14(3)
C(7)	24(4)	44(5)	34(4)	3(4)	0(3)	-2(4)
C(8)	23(4)	39(4)	24(3)	-3(3)	7(3)	-4(3)
C(9)	34(4)	37(4)	20(3)	-11(3)	4(3)	-1(3)
C(10)	42(5)	32(4)	27(3)	-13(3)	1(3)	3(3)
C(11)	37(4)	28(3)	22(3)	0(2)	-2(3)	-11(3)
C(12)	37(4)	31(4)	23(3)	-1(3)	-6(3)	-12(3)
O(7)	23(3)	33(2)	19(2)	3(2)	-7(2)	-6(2)
O(8)	26(3)	36(3)	15(2)	4(2)	-2(2)	-2(2)
O(9)	26(3)	35(2)	18(2)	2(2)	-4(2)	-3(2)
O(10)	33(3)	28(2)	21(2)	2(2)	4(2)	-3(2)
O(11)	34(3)	32(2)	21(2)	-1(2)	6(2)	0(2)
O(12)	31(3)	39(3)	15(2)	-3(2)	-5(2)	-6(2)

C(13)	30(4)	32(4)	19(3)	5(2)	-1(2)	-14(3)
C(14)	21(4)	56(5)	19(3)	2(3)	4(2)	-16(3)
C(15)	20(4)	36(4)	40(4)	2(3)	-10(3)	-8(3)
C(16)	29(4)	40(4)	26(3)	2(3)	-9(3)	-4(3)
C(17)	41(5)	39(4)	16(3)	8(3)	-1(3)	8(3)
C(18)	39(4)	31(4)	19(3)	7(3)	3(3)	0(3)
C(19)	40(4)	27(3)	24(3)	-5(2)	11(3)	-14(3)
C(20)	29(4)	36(4)	28(3)	-4(3)	5(3)	-9(3)
C(21)	24(4)	41(4)	27(3)	0(3)	-4(3)	-1(3)
C(22)	24(4)	41(4)	25(3)	-2(3)	-10(3)	-5(3)
C(23)	15(4)	50(4)	22(3)	3(3)	-4(2)	0(3)
C(24)	23(4)	35(4)	23(3)	4(3)	-5(2)	2(3)

Tabelle 102: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

5.1.23 $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	4970(1)	2742(1)	4887(1)	28(1)	H(1B)	8684	1454	6432	40
Bi(2)	2609(1)	2235(1)	4875(1)	27(1)	H(2A)	10423	1490	5342	36
Rb(1)	5727(1)	1483(1)	4969(1)	24(1)	H(2B)	9890	1042	4908	36
Rb(2)	1841(1)	3506(1)	4948(1)	23(1)	H(3A)	9536	1436	3496	36
O(1)	7996(5)	881(2)	5977(3)	29(1)	H(3B)	9987	1888	3963	36
O(2)	8701(4)	1547(2)	4708(3)	26(1)	H(4A)	7788	2163	3722	36
O(3)	7167(4)	1617(1)	3100(3)	28(1)	H(4B)	8528	2064	2780	36
O(4)	4576(4)	1300(2)	3134(3)	27(1)	H(5A)	6498	1948	2010	33
O(5)	3797(5)	683(2)	4449(3)	30(1)	H(5B)	5690	2044	2926	33
O(6)	5287(4)	647(1)	6072(3)	27(1)	H(6A)	4482	1566	1896	38
C(1)	9036(7)	1190(2)	6131(4)	33(2)	H(6B)	5630	1209	2011	38
C(2)	9626(6)	1310(2)	5238(5)	30(1)	H(7A)	4019	705	2721	42
C(3)	9229(7)	1691(2)	3854(4)	30(2)	H(7B)	2970	1082	2483	42
C(4)	8164(7)	1929(2)	3338(4)	30(2)	H(8A)	2544	1156	4080	40
C(5)	6135(7)	1813(2)	2569(4)	28(1)	H(8B)	2144	681	3701	40
C(6)	5165(7)	1452(2)	2318(4)	32(2)	H(9A)	2410	418	5231	41
C(7)	3599(7)	974(2)	2952(5)	35(2)	H(9B)	2950	879	5602	41
C(8)	2893(7)	881(2)	3820(5)	33(2)	H(10A)	3759	290	6501	36
C(9)	3210(7)	600(3)	5315(5)	34(2)	H(10B)	4463	92	5617	36
C(10)	4174(7)	366(2)	5914(4)	30(2)	H(11A)	6653	184	6258	41
C(11)	6289(7)	434(2)	6603(4)	34(2)	H(11B)	5913	322	7178	41
C(12)	7357(7)	760(2)	6808(4)	30(2)	H(12A)	6975	1023	7099	36
O(7)	2288(4)	4364(1)	5961(3)	25(1)	H(12B)	8007	630	7238	36
O(8)	3799(4)	4275(2)	4347(3)	26(1)	H(13A)	3734	4779	6290	37
O(9)	3028(4)	3614(2)	3122(3)	27(1)	H(13B)	2994	4897	5350	37
O(10)	409(4)	3324(1)	3084(3)	27(1)	H(14A)	5143	4587	5112	37
O(11)	-1093(5)	3427(2)	4680(3)	29(1)	H(14B)	4627	4140	5558	37
O(12)	-408(5)	4114(2)	5922(3)	29(1)	H(15A)	5022	3775	4139	37
C(13)	3337(7)	4654(2)	5728(4)	31(2)	H(15B)	5496	4224	3680	37
C(14)	4356(7)	4402(2)	5209(4)	30(2)	H(16A)	3697	4172	2617	36
C(15)	4720(7)	4039(2)	3807(4)	31(2)	H(16B)	4701	3769	2517	36
C(16)	4056(7)	3909(2)	2927(4)	30(2)	H(17A)	3111	3304	1923	37
C(17)	2432(7)	3441(3)	2311(4)	31(2)	H(17B)	2006	3679	1958	37
C(18)	1434(7)	3109(2)	2576(4)	28(2)	H(18A)	1055	2969	2024	34

C(19)	-602(7)	3027(2)	3338(4)	30(2)	H(18B)	1851	2879	2956	34
C(20)	-1639(7)	3274(2)	3837(4)	30(2)	H(19A)	-232	2794	3735	36
C(21)	-2019(7)	3664(2)	5211(5)	35(2)	H(19B)	-986	2887	2788	36
C(22)	-1384(7)	3796(2)	6109(4)	31(2)	H(20A)	-1945	3525	3464	36
C(23)	272(7)	4246(2)	6734(4)	32(2)	H(20B)	-2403	3082	3955	36
C(24)	1299(7)	4574(2)	6487(4)	29(1)	H(21A)	-2799	3479	5328	42
N(1)	5991(9)	1963(2)	6981(5)	41(2)	H(21B)	-2313	3927	4875	42
N(2)	1763(10)	3074(3)	6966(7)	47(2)	H(22A)	-2054	3920	6523	37
N(3)	7211(9)	625(2)	3816(5)	38(2)	H(22B)	-979	3539	6409	37
N(4)	435(11)	4348(3)	3587(7)	54(2)	H(23A)	690	3988	7027	38
N(5)	10028(10)	18(3)	6503(8)	63(2)	H(23B)	-355	4376	7170	38
N(6)	3155(10)	5231(3)	3337(6)	52(2)	H(24A)	894	4814	6130	35
N(7)	8771(7)	2484(2)	5931(4)	45(2)	H(24B)	1696	4700	7047	35
H(1A)	9717	1060	6535	40	H(1AN)	6690(110)	2130(40)	6890(70)	70(30)
H(1BN)	5630(80)	2010(30)	7520(50)	29(19)	H(4CN)	990(130)	4370(50)	3780(90)	80(50)
H(1CN)	5330(100)	2130(30)	6790(60)	50(30)	H(5AN)	10990(140)	-110(40)	6260(80)	100(40)
H(2AN)	2340(130)	2940(40)	6720(80)	80(40)	H(5BN)	9920(120)	80(40)	5880(80)	80(40)
H(2BN)	750(120)	2940(40)	6910(70)	80(30)	H(5CN)	10490(100)	240(40)	6820(60)	60(30)
H(2CN)	1820(170)	3100(60)	7370(100)	110(70)	H(6AN)	3100(80)	5040(30)	3480(50)	20(20)
H(3AN)	7310(60)	850(20)	3520(40)	11(15)	H(6BN)	2970(100)	5250(40)	2730(70)	70(30)
H(3BN)	6480(110)	620(40)	3870(70)	60(40)	H(6CN)	2500(200)	5350(70)	3690(130)	170(80)
H(3CN)	7440(90)	660(30)	4320(70)	50(30)	H(7AN)	8171	2534	5664	68
H(4AN)	-30(130)	4350(40)	4120(90)	80(40)	H(7BN)	9350	2589	5762	68
H(4BN)	350(110)	4050(50)	3390(70)	80(40)	H(7CN)	8645	2588	6401	68

Tabelle 103: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	23(1)	21(1)	41(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
Bi(2)	23(1)	22(1)	38(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
Rb(1)	26(1)	20(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Rb(2)	24(1)	21(1)	25(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	30(3)	28(2)	27(2)	2(2)	0(2)	-4(2)
O(2)	25(2)	26(2)	27(2)	3(2)	-1(2)	-5(2)
O(3)	31(3)	20(2)	31(2)	3(2)	-8(2)	-6(2)
O(4)	24(2)	34(3)	24(2)	-5(2)	3(2)	-7(2)
O(5)	28(3)	33(3)	30(2)	-2(2)	5(2)	-5(2)
O(6)	29(3)	23(2)	30(2)	1(2)	7(2)	-7(2)
C(1)	36(4)	34(4)	30(3)	3(3)	-12(3)	-3(3)
C(2)	10(3)	39(4)	41(3)	1(3)	6(3)	1(3)
C(3)	27(4)	35(4)	28(3)	0(3)	5(3)	-12(3)
C(4)	37(4)	22(3)	29(3)	1(3)	6(3)	-10(3)
C(5)	29(4)	28(3)	27(3)	2(3)	3(3)	5(3)
C(6)	35(4)	38(4)	22(3)	1(3)	-2(3)	1(3)
C(7)	37(4)	27(3)	41(4)	-1(3)	-12(3)	-8(3)
C(8)	23(4)	37(4)	40(4)	-7(3)	1(3)	-2(3)
C(9)	25(4)	39(4)	39(4)	-7(3)	17(3)	-15(3)
C(10)	39(4)	24(3)	26(3)	-3(3)	13(3)	-15(3)
C(11)	48(5)	26(3)	29(3)	4(3)	6(3)	2(3)
C(12)	38(4)	29(4)	23(3)	2(3)	0(3)	8(3)
O(7)	26(2)	22(2)	28(2)	1(2)	3(2)	-7(2)
O(8)	28(2)	27(2)	23(2)	-1(2)	0(2)	5(2)

O(9)	29(3)	30(2)	22(2)	1(2)	1(2)	-3(2)
O(10)	33(3)	21(2)	26(2)	-3(2)	2(2)	-4(2)
O(11)	28(3)	32(3)	27(2)	-1(2)	-4(2)	-2(2)
O(12)	32(3)	25(2)	29(2)	-3(2)	-5(2)	-4(2)
C(13)	39(4)	23(3)	30(3)	-1(3)	-2(3)	-13(3)
C(14)	30(4)	30(4)	31(3)	4(3)	-5(3)	-9(3)
C(15)	24(4)	29(4)	38(3)	2(3)	6(3)	-8(3)
C(16)	28(4)	33(4)	31(3)	3(3)	8(3)	0(3)
C(17)	25(4)	48(4)	21(3)	-7(3)	5(3)	3(3)
C(18)	34(4)	27(3)	24(3)	-7(2)	3(3)	1(3)
C(19)	31(4)	30(4)	28(3)	-2(3)	-2(3)	-14(3)
C(20)	27(4)	37(4)	26(3)	-5(3)	-3(3)	-10(3)
C(21)	33(4)	29(4)	42(4)	1(3)	-6(3)	-8(3)
C(22)	31(4)	30(4)	32(3)	-5(3)	2(3)	-2(3)
C(23)	31(4)	34(4)	30(3)	-7(3)	0(3)	4(3)
C(24)	30(4)	22(3)	35(3)	-9(3)	0(3)	1(3)
N(1)	52(5)	31(4)	40(4)	-4(3)	0(3)	2(3)
N(2)	67(6)	35(4)	40(4)	3(3)	7(4)	9(4)
N(3)	49(5)	20(3)	44(4)	-2(3)	-1(3)	-5(3)
N(4)	57(6)	29(4)	75(6)	1(4)	-7(5)	3(4)
N(5)	54(6)	54(5)	82(7)	19(5)	25(5)	7(4)
N(6)	72(6)	30(4)	53(5)	10(4)	-13(4)	-5(4)
N(7)	49(4)	57(4)	30(3)	0(3)	2(3)	5(4)

Tabelle 104: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.

5.1.24 KBi \cdot NH₃

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	2586(2)	3937(2)	3382(1)	36(1)	H(1A)	4203	745	3361	39
Bi(2)	-1849(2)	5961(2)	1606(1)	37(1)	H(1B)	3535	371	4333	39
Bi(3)	989(2)	6663(2)	3451(1)	35(1)	H(1C)	5392	132	3970	39
Bi(4)	5114(2)	3263(2)	1557(1)	37(1)	H(2A)	1878	8871	2001	171
K(1)	7651(12)	3495(14)	3930(8)	43(3)	H(2B)	1076	9504	1242	171
K(2)	3413(11)	6386(14)	1058(8)	44(4)	H(2C)	3118	9614	1340	171
K(3)	3797(11)	2712(13)	5876(7)	38(3)	H(3A)	-1937	-429	1591	103
K(4)	-12(11)	2520(13)	778(8)	42(3)	H(3B)	-3213	-1061	640	103
N(1)	4550(40)	730(40)	4020(30)	26(10)	H(3C)	-2829	554	1148	103
N(2)	1990(40)	9040(60)	1360(50)	110(30)	H(4A)	9526	1245	3632	118
N(3)	-2330(60)	-270(70)	990(30)	70(20)	H(4B)	8878	-337	3068	118
N(4)	8910(50)	360(70)	3690(30)	80(20)	H(4C)	9518	101	4190	118

Tabelle 105: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von KBi \cdot NH₃.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	31(1)	43(1)	34(1)	11(1)	2(1)	11(1)
Bi(2)	29(1)	45(1)	37(1)	11(1)	2(1)	11(1)
Bi(3)	30(1)	42(1)	35(1)	10(1)	2(1)	11(1)
Bi(4)	31(1)	43(1)	36(1)	7(1)	2(1)	11(1)
K(1)	41(4)	42(8)	44(7)	12(6)	5(4)	8(5)
K(2)	35(4)	55(9)	43(6)	12(6)	2(4)	19(5)
K(3)	36(4)	47(8)	31(6)	10(5)	1(4)	11(5)

K(4)	38(4)	41(8)	46(6)	10(6)	0(4)	10(5)
N(1)	18(11)	20(20)	40(20)	22(19)	-16(12)	-16(14)
N(2)	22(14)	80(40)	180(60)	-80(40)	-40(20)	30(20)
N(3)	60(20)	130(60)	20(20)	10(30)	-2(19)	60(30)
N(4)	60(20)	130(60)	40(30)	0(30)	10(20)	50(30)

Tabelle 106: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.

5.1.25 $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	9517(1)	2047(1)	3399(1)	56(1)	C(6A)	9585(12)	3116(10)	2863(4)	68(5)
Sn(2)	11086(1)	1845(1)	3389(1)	59(1)	C(1B)	9013(9)	1211(9)	3142(4)	54(5)
Sb(1)	9010(1)	2129(1)	3967(1)	89(1)	C(2B)	9010(12)	523(10)	3239(4)	78(6)
Sb(2)	10447(1)	2441(1)	4174(1)	96(1)	C(3B)	8710(12)	-58(10)	3074(6)	83(6)
Sb(3)	11798(1)	2441(1)	3859(1)	116(1)	C(4B)	8376(15)	87(11)	2804(5)	92(7)
K(1)	15209(2)	1107(2)	3361(1)	78(1)	C(5B)	8336(16)	758(12)	2706(5)	109(9)
O(1)	14772(7)	2438(6)	3138(3)	60(3)	C(6B)	8659(13)	1320(11)	2868(4)	83(6)
O(2)	16305(8)	2157(7)	3280(3)	68(3)	C(1C)	11564(9)	2265(9)	2981(3)	49(4)
O(3)	16606(7)	1007(7)	3657(3)	69(3)	C(2C)	11601(11)	1865(12)	2725(4)	82(7)
O(4)	15671(7)	-159(6)	3601(3)	69(3)	C(3C)	11908(13)	2151(14)	2465(4)	94(7)
O(5)	14176(7)	-3(6)	3397(3)	64(3)	C(4C)	12228(11)	2800(13)	2464(4)	76(6)
O(6)	13816(6)	1215(6)	3064(2)	56(3)	C(5C)	12181(11)	3216(10)	2721(5)	72(6)
C(1)	15392(11)	2850(10)	3030(5)	73(6)	C(6C)	11861(10)	2939(10)	2977(4)	63(5)
C(2)	16027(11)	2816(10)	3247(5)	71(6)	C(1D)	11240(11)	731(11)	3361(4)	74(6)
C(3)	16935(12)	2136(11)	3469(5)	78(6)	C(2D)	11692(12)	352(12)	3572(4)	76(6)
C(4)	17178(11)	1403(15)	3510(5)	96(8)	C(3D)	11827(14)	-367(16)	3566(6)	101(8)
C(5)	16865(13)	301(12)	3737(5)	90(7)	C(4D)	11530(20)	-742(15)	3334(8)	137(13)
C(6)	16219(14)	-116(12)	3833(5)	93(7)	C(5D)	11096(18)	-445(14)	3119(6)	115(10)
C(7)	15073(12)	-650(10)	3665(4)	78(6)	C(6D)	10948(13)	286(14)	3126(5)	95(7)
C(8)	14492(10)	-680(10)	3416(4)	66(5)	C(1E)	10626(16)	1793(10)	4570(4)	78(7)
C(9)	13607(11)	14(9)	3179(4)	66(5)	C(2E)	11310(20)	1678(15)	4683(5)	131(11)
C(10)	13262(11)	733(11)	3161(4)	72(6)	C(3E)	11416(16)	1279(17)	4926(6)	127(10)
C(11)	13558(11)	1936(11)	3051(4)	69(6)	C(4E)	10789(18)	946(14)	5064(5)	101(8)
C(12)	14156(13)	2408(11)	2940(4)	76(6)	C(5E)	10100(17)	1057(11)	4961(5)	84(7)
K(2)	9953(5)	1776(3)	5638(1)	134(3)	C(6E)	9998(15)	1514(10)	4717(4)	81(6)
O(7)	10599(9)	535(7)	5851(3)	86(4)	N(1)	9171(15)	2100(13)	6168(4)	150(10)
O(8)	9083(11)	549(12)	5721(3)	132(7)	N(2)	15305(12)	741(10)	2743(5)	123(8)
O(9)	8510(20)	1730(30)	5379(6)	260(20)	H(1A)	15227	3343	3003	88
O(10)	9470(20)	2967(13)	5318(6)	259(19)	H(1B)	15563	2667	2836	88
O(11)	10990(40)	2826(16)	5463(6)	330(30)	H(2A)	16442	3130	3180	86
O(12)	11467(14)	1735(13)	5853(4)	169(11)	H(2B)	15844	2990	3440	86
C(13)	10045(13)	41(12)	5969(5)	87(6)	H(3A)	16800	2345	3662	93
C(14)	9458(18)	-69(18)	5756(7)	138(10)	H(3B)	17357	2413	3383	93
C(15)	8350(20)	460(20)	5553(10)	187(15)	H(4A)	17285	1189	3316	116
C(16)	8130(30)	1120(30)	5476(14)	250(30)	H(4B)	17653	1393	3628	116
C(17)	8130(40)	2230(30)	5244(15)	300(30)	H(5A)	17111	76	3564	108
C(18)	8810(20)	2703(17)	5259(7)	129(10)	H(5B)	17245	331	3898	108
C(19)	10060(30)	3280(20)	5258(9)	171(14)	H(6A)	16392	-594	3887	112
C(20)	10900(30)	3430(30)	5371(13)	250(20)	H(6B)	15985	102	4009	112
C(21)	11710(30)	2780(30)	5638(14)	230(20)	H(7A)	14815	-510	3850	94
C(22)	12030(20)	2080(20)	5712(10)	203(17)	H(7B)	15295	-1122	3695	94

C(23)	11725(19)	1045(18)	5933(8)	141(11)	H(8A)	14742	-810	3227	79
C(24)	11144(15)	653(15)	6044(6)	112(8)	H(8B)	14093	-1031	3460	79
C(1A)	9208(10)	2930(8)	3131(3)	51(4)	H(9A)	13207	-334	3226	79
C(2A)	8618(11)	3392(10)	3213(4)	67(6)	H(9B)	13830	-113	2985	79
C(3A)	8358(12)	3985(10)	3041(5)	77(6)	H(10A)	12828	729	3022	87
C(4A)	8737(13)	4101(11)	2775(4)	74(6)	H(10B)	13070	875	3358	87
C(5A)	9334(14)	3683(12)	2697(4)	81(6)	H(11A)	13403	2090	3251	83
H(11B)	13107	1967	2921	83	H(4A1)	8580	4472	2649	89
H(12A)	14337	2236	2745	91	H(5A1)	9593	3785	2518	97
H(12B)	13943	2885	2912	91	H(6A1)	10010	2850	2799	82
H(13A)	10298	-410	6015	104	H(2B1)	9223	427	3427	94
H(13B)	9823	230	6154	104	H(3B1)	8739	-524	3147	99
H(14A)	9680	-224	5566	166	H(4B1)	8175	-284	2687	110
H(14B)	9102	-437	5826	166	H(5B1)	8086	853	2524	130
H(15A)	8427	170	5375	224	H(6B1)	8635	1782	2790	100
H(15B)	7956	238	5678	224	H(2C)	11419	1395	2726	99
H(16A)	7843	1288	5651	301	H(3C)	11891	1886	2287	113
H(16B)	7743	1043	5321	301	H(4C)	12479	2972	2292	91
H(17A)	7693	2407	5358	363	H(5C)	12369	3684	2720	87
H(17B)	7983	2109	5040	363	H(6C)	11845	3216	3151	76
H(18A)	8846	2770	5042	155	H(2D)	11917	613	3728	92
H(18B)	8516	3121	5324	155	H(3D)	12112	-590	3717	121
H(19A)	9865	3764	5230	205	H(4D)	11641	-1230	3322	164
H(19B)	10157	3107	5055	205	H(5D)	10892	-727	2965	137
H(20A)	11256	3549	5209	301	H(6D)	10651	492	2973	114
H(20B)	10921	3787	5529	301	H(2E)	11746	1883	4590	158
H(21A)	12103	3044	5529	281	H(3E)	11913	1221	5005	152
H(21B)	11621	3033	5826	281	H(4E)	10866	647	5229	122
H(22A)	12180	1825	5531	243	H(5E)	9674	834	5050	101
H(22B)	12479	2127	5842	243	H(6E)	9498	1631	4653	97
H(23A)	11940	808	5758	169	H(1C)	8962	1702	6244	225
H(23B)	12132	1086	6083	169	H(1D)	8797	2418	6130	225
H(24A)	11349	197	6113	134	H(1E)	9504	2285	6301	225
H(24B)	10926	898	6217	134	H(2F)	15671	408	2718	184
H(2A1)	8371	3307	3396	80	H(2G)	15426	1129	2636	184
H(3A1)	7952	4277	3105	92	H(2H)	14849	569	2681	184

Tabelle 107: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	73(1)	62(1)	31(1)	4(1)	2(1)	-3(1)
Sn(2)	69(1)	78(1)	29(1)	7(1)	-5(1)	-21(1)
Sb(1)	116(1)	111(1)	41(1)	18(1)	20(1)	30(1)
Sb(2)	183(2)	70(1)	34(1)	-5(1)	-6(1)	-23(1)
Sb(3)	146(2)	160(2)	41(1)	18(1)	-30(1)	-92(1)
K(1)	64(3)	75(3)	95(4)	34(3)	-7(2)	-6(2)
O(1)	66(8)	64(8)	51(8)	4(6)	1(7)	6(7)
O(2)	87(10)	71(10)	47(8)	5(6)	0(7)	-6(8)
O(3)	59(8)	98(10)	51(8)	-4(7)	6(6)	5(7)
O(4)	82(9)	73(8)	53(8)	18(6)	1(7)	3(7)
O(5)	89(9)	49(8)	53(8)	1(6)	4(7)	-8(7)
O(6)	57(8)	67(8)	44(7)	0(6)	0(6)	9(7)

C(1)	63(13)	63(12)	95(16)	18(11)	-8(13)	3(11)
C(2)	72(14)	54(13)	88(16)	5(11)	-4(12)	2(10)
C(3)	82(16)	74(15)	77(15)	18(12)	-13(13)	-11(12)
C(4)	43(13)	180(30)	71(15)	-2(16)	3(11)	-22(15)
C(5)	88(17)	90(17)	92(17)	15(13)	-21(14)	12(14)
C(6)	115(19)	96(17)	69(15)	15(13)	-22(15)	17(15)
C(7)	97(16)	73(14)	65(14)	30(11)	13(13)	23(13)
C(8)	71(13)	58(13)	69(14)	14(10)	22(11)	6(10)
C(9)	86(14)	56(13)	56(13)	-13(9)	15(12)	-15(11)
C(10)	59(13)	101(17)	58(13)	-10(11)	3(10)	-11(13)
C(11)	60(13)	107(17)	39(11)	-5(11)	2(10)	12(13)
C(12)	99(17)	78(14)	50(13)	13(10)	14(13)	11(13)
K(2)	287(8)	81(3)	34(3)	6(2)	-1(4)	82(4)
O(7)	116(12)	96(10)	48(8)	-2(7)	-18(8)	13(9)
O(8)	133(15)	220(20)	38(9)	-12(11)	32(9)	20(14)
O(9)	280(40)	380(50)	106(19)	40(20)	0(20)	150(40)
O(10)	180(30)	230(30)	370(50)	-100(30)	120(30)	30(20)
O(11)	730(100)	160(20)	110(20)	70(18)	40(40)	-120(40)
O(12)	250(20)	200(20)	60(11)	-12(12)	15(13)	-150(20)
C(13)	91(10)	85(9)	83(10)	13(8)	18(8)	0(8)
C(14)	137(13)	143(13)	134(14)	-12(10)	14(10)	-5(10)
C(15)	188(17)	194(17)	178(17)	-4(10)	8(10)	-6(10)
C(16)	250(30)	250(30)	250(30)	-2(10)	-2(10)	1(10)
C(17)	300(30)	300(30)	300(30)	-4(10)	-2(10)	10(10)
C(18)	129(13)	136(13)	122(13)	-4(9)	8(9)	3(9)
C(19)	178(17)	160(16)	174(17)	3(10)	-4(10)	-3(10)
C(20)	260(20)	250(20)	250(20)	-2(10)	2(10)	0(10)
C(21)	240(30)	240(30)	230(30)	-3(10)	0(10)	0(10)
C(22)	206(19)	205(19)	197(19)	-5(10)	-4(10)	-6(10)
C(23)	143(14)	142(13)	138(14)	-7(10)	-6(9)	-9(10)
C(24)	113(11)	120(11)	104(11)	0(9)	-4(9)	4(9)
C(1A)	72(12)	49(10)	30(11)	0(8)	-1(9)	9(10)
C(2A)	81(14)	84(15)	36(11)	-3(11)	-14(10)	-35(13)
C(3A)	100(16)	61(13)	68(16)	-4(12)	-11(13)	7(11)
C(4A)	98(17)	82(15)	44(14)	7(11)	-24(12)	5(14)
C(5A)	108(18)	96(17)	39(12)	-13(13)	-9(12)	-18(15)
C(6A)	103(15)	68(13)	33(12)	18(10)	-10(11)	9(11)
C(1B)	61(12)	65(13)	34(11)	11(9)	-5(9)	2(9)
C(2B)	116(18)	54(14)	66(14)	23(11)	-12(12)	-7(12)
C(3B)	91(16)	42(12)	110(20)	12(13)	-12(14)	-16(11)
C(4B)	150(20)	60(16)	68(16)	-19(12)	6(16)	-14(14)
C(5B)	200(30)	80(17)	47(13)	10(13)	-20(15)	-49(17)
C(6B)	129(18)	72(14)	49(13)	3(11)	-11(13)	-30(13)
C(1C)	57(11)	67(12)	22(11)	11(9)	2(8)	-15(9)
C(2C)	86(15)	131(18)	30(12)	13(13)	-15(10)	-54(13)
C(3C)	111(18)	130(20)	35(14)	7(13)	-18(12)	-44(16)
C(4C)	74(14)	111(17)	42(13)	41(13)	-9(10)	-24(13)
C(5C)	84(14)	61(12)	72(16)	15(12)	-13(12)	16(11)
C(6C)	72(13)	74(14)	43(12)	23(10)	25(10)	11(11)
C(1D)	78(14)	108(16)	35(11)	1(12)	12(10)	-30(13)
C(2D)	102(16)	79(16)	49(13)	13(11)	16(12)	-3(12)
C(3D)	120(20)	120(20)	63(17)	29(16)	41(15)	14(17)

C(4D)	230(40)	90(20)	90(20)	30(20)	70(20)	20(20)
C(5D)	180(30)	73(19)	90(20)	-15(15)	70(20)	-44(17)
C(6D)	108(18)	120(20)	60(15)	4(14)	-3(13)	-29(15)
C(1E)	150(20)	82(14)	5(10)	15(9)	13(13)	-21(14)
C(2E)	170(30)	180(30)	42(16)	53(17)	-41(18)	-10(20)
C(3E)	100(20)	200(30)	75(19)	20(20)	-24(17)	-20(20)
C(4E)	120(20)	150(20)	39(13)	7(13)	6(16)	-8(19)
C(5E)	130(20)	88(16)	37(14)	-25(12)	13(13)	-16(14)
C(6E)	150(20)	73(13)	18(11)	-13(11)	8(13)	8(14)
N(1)	230(30)	180(20)	39(11)	-13(12)	25(14)	-70(20)
N(2)	146(19)	100(14)	123(18)	13(12)	66(15)	21(13)

Tabelle 108: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$.

5.1.26 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Se(1)	2196(1)	6500(1)	8758(1)	18(1)	H(1C)	3340(60)	6100(30)	5230(20)	56(10)
Rb(1)	2202(1)	7500	6836(1)	17(1)	H(2A)	6960(50)	6920(20)	3912(15)	34(7)
Li(1)	3021(10)	7500	4204(3)	29(1)	H(2B)	6890(80)	7500	4610(30)	54(14)
N(1)	2274(4)	6128(2)	4897(1)	27(1)	H(3A)	690(80)	7000(30)	3070(30)	98(17)
N(2)	6405(5)	7500	4156(2)	26(1)	H(3B)	2180(170)	7500	2810(50)	160(40)
N(3)	1525(7)	7500	3130(2)	33(1)	H(4A)	2040(50)	5010(20)	7357(18)	48(9)
N(4)	2051(5)	4692(2)	6892(2)	32(1)	H(4B)	3180(50)	4970(20)	6681(17)	38(9)
H(1A)	2290(50)	5440(20)	4674(14)	34(7)	H(4C)	840(60)	5060(30)	6658(18)	52(10)
H(1B)	1080(60)	6180(30)	5140(20)	56(10)					

Tabelle 109: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	16(1)	17(1)	19(1)	2(1)	0(1)	0(1)
Rb(1)	14(1)	17(1)	19(1)	0	0(1)	0
Li(1)	32(3)	28(3)	26(3)	0	0(3)	0
N(1)	28(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
N(2)	27(2)	25(2)	25(2)	0	4(1)	0
N(3)	33(2)	41(2)	24(2)	0	-4(2)	0
N(4)	37(1)	22(1)	37(1)	0(1)	0(1)	0(1)

Tabelle 110: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

5.1.27 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Rb(1)	1885(1)	9812(1)	2600(1)	24(1)	H(1C)	2680	4959	5029	39
Se(1)	1099(1)	4760(1)	1607(1)	26(1)	H(2A)	3705	3857	4325	47
Se(2)	2180(1)	4839(1)	3556(1)	23(1)	H(2B)	4512	4016	4666	47
Se(3)	969(1)	4825(1)	2706(1)	26(1)	H(2C)	4077	5969	4275	47
N(1)	3001(2)	5146(7)	5485(2)	26(1)	H(3A)	4622	4836	6787	53
N(2)	4087(2)	4781(7)	4557(2)	32(1)	H(3B)	5155	6197	6613	53
N(3)	4823(2)	5069(8)	6462(2)	35(1)	H(3C)	5047	3792	6410	53
N(4)	4092(2)	9402(7)	5444(2)	35(1)	H(4A)	3896	9849	4983	52
Li(1)	4011(4)	5937(15)	5495(5)	33(2)	H(4B)	4569	9812	5642	52

H(1A)	2845	6275	5690	39	H(4C)	3845	10060	5685	52
H(1B)	3032	3854	5732	39					

Tabelle 111: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb(1)	25(1)	20(1)	28(1)	0(1)	11(1)	0(1)
Se(1)	25(1)	24(1)	24(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
Se(2)	23(1)	23(1)	22(1)	0(1)	9(1)	0(1)
Se(3)	19(1)	29(1)	30(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
N(1)	26(2)	25(2)	23(2)	0(2)	6(2)	0(1)
N(2)	33(2)	32(2)	29(2)	-1(2)	13(2)	-2(2)
Li(1)	30(4)	36(5)	38(5)	-2(4)	19(4)	0(3)

Tabelle 112: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$.

5.1.28 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

Atom	x	y	z	U(eq)	Atom	x	y	z	U(eq)
Se(1)	5201(1)	2500	4017(1)	21(1)	H(2A)	9990(80)	2500	6460(20)	54(15)
Se(2)	6419(1)	572(1)	3557(1)	21(1)	H(2B)	11170(50)	1860(30)	6146(14)	43(10)
Rb(1)	3966(1)	2500	2492(1)	24(1)	H(3A)	4780(70)	2500	5400(30)	50(16)
Na(1)	8353(2)	2500	5296(1)	26(1)	H(3B)	4950(50)	1810(30)	5883(15)	42(9)
N(1)	9960(4)	2500	4315(1)	24(1)	H(4A)	8480(50)	-640(30)	5131(15)	42(9)
N(2)	10580(5)	2500	6091(2)	31(1)	H(4B)	6870(60)	-130(40)	5303(18)	54(12)
N(3)	5311(5)	2500	5706(2)	28(1)	H(4C)	7230(50)	40(40)	4788(17)	42(10)
N(4)	7697(3)	57(2)	5116(1)	27(1)	H(5A)	3710(80)	-2500	2550(20)	56(17)
N(5)	4940(7)	-2500	2656(2)	43(1)	H(5B)	5100(60)	-1830(30)	2859(17)	60(12)
N(6)	1502(3)	400(2)	3141(1)	30(1)	H(6A)	1430(40)	-380(40)	2923(16)	46(10)
H(1A)	10960(70)	2500	4110(20)	36(12)	H(6B)	740(50)	260(30)	3426(16)	43(9)
H(1B)	9460(50)	1850(30)	4156(16)	53(10)	H(6C)	2510(70)	210(40)	3359(19)	72(13)

Tabelle 113: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	19(1)	23(1)	21(1)	0	2(1)	0
Se(2)	23(1)	16(1)	24(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
Rb(1)	16(1)	31(1)	24(1)	0	-2(1)	0
Na(1)	24(1)	21(1)	33(1)	0	5(1)	0
N(1)	18(2)	24(2)	28(2)	0	1(1)	0
N(2)	30(2)	23(2)	39(2)	0	1(2)	0
N(3)	33(2)	22(2)	30(2)	0	8(2)	0
N(4)	26(1)	24(1)	31(1)	3(1)	-1(1)	2(1)
N(5)	60(3)	37(2)	33(2)	0	6(2)	0
N(6)	28(1)	34(1)	28(1)	-4(1)	1(1)	-3(1)

Tabelle 114: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

5.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Evakuierbare Schutzgasanlage.	12
Abbildung 2: Verwendete Reaktionsgefäße in Frontal- und Seitenansicht. Von oben links: H-Rohr, U-Rohr, Schlenkrohr.	13
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Anlage zur Trocknung und Lagerung von flüssigem Ammoniak.	14
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des IPDS.	15
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Einkristallpräparation bei tiefen Temperaturen.	16
Abbildung 6: Apparatur zur Darstellung von Cäsium und Rubidium.	19
Abbildung 7: Destillationsapparatur für Rubidium und Cäsium.	20
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Pn_7^{3-} Anions.	25
Abbildung 9: Darstellung der Koordination der As_7^{3-} Anionen und der Natriumkationen in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Kohlenstoffatome des Kryptanden sowie nicht an H-Brücken beteiligte Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.	29
Abbildung 10: Strukturausschnitt von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ mit eingezeichneten $^1[\text{Na}(\text{NH}_3)_3\text{Na}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]^-$ Ketten in Projektion auf die bc-Ebene. Die 2,2,2-crypt Moleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.	30
Abbildung 11: Darstellung der Koordination des As_7^{3-} Anions und des $\text{Na}(1)$ Kations in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$. Zur besseren Übersicht sind nur eine Orientierung des As_7^{3-} sowie eine Position des Ammoniakmoleküls N(3) (ohne Wasserstoffatome) gezeigt. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	33
Abbildung 12: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ als Projektion auf die ac-Ebene.	34
Abbildung 13: Darstellung des $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{K}(\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})]\text{As}_7$ -Komplexes von Anion 1 aus $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an den Kronenethern der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.	37
Abbildung 14: Darstellung des $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7$ -Komplexes von Anion 2 aus $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an den Kronenethern der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.	38
Abbildung 15: Darstellung der durch Wasserstoffbrückenbindungen entstehenden Stränge in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kronenether Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.	39
Abbildung 16: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome nur für H-Brücken eingezeichnet.	44
Abbildung 17: Darstellung der zu Schichten verknüpften $^1[\text{K}_5(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_4(\text{As}_7)_2]^-$ Ketten in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.	46
Abbildung 18: Darstellung der Koordination beider As_7^{3-} Anionen und der verbindenden Kaliumkationen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.	50
Abbildung 19: Darstellung der $^1[\text{K}_2(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2]^+$ Ketten und der dazwischen liegenden $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ Komplexe in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$ als Projektion auf die ab-Ebene. Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.	51
Abbildung 20: Darstellung der $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe und der Wasserstoffbrücken in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide (mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sind nur für Kalium, Stickstoff und Sauerstoff gezeichnet.	53
Abbildung 21: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination sowie der H-Brücken in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kronenether-Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.	57
Abbildung 22: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$. Kronenether-Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.	59
Abbildung 23: Darstellung der Anionen und Cäsiumkationen Koordination, sowie der H-Brücken in $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	62
Abbildung 24: Darstellung der $^1[\text{CsAs}_7]^{2-}$ -Ketten mit den separierenden PPh_4^+ -Kationen, sowie den Ammoniakketten als Projektion auf die bc-Ebene. Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.	64
Abbildung 25: Projektion eines $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7$ -Komplexes mit Wasserstoffbrückenbindungen auf die ac-Ebene. Die Verknüpfung zu Strängen wird über die N(1)-Ammoniakmoleküle angedeutet. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome am Kronenether der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.	73

Abbildung 26: Darstellung eines durch Wasserstoffbrückenbindungen entstandenen Strangs als Projektion auf die ac-Ebene. Alle Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet. Die Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien zwischen Donor und Akzeptor eingezeichnet.	74
Abbildung 27: Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. 2,2,2-crypt-Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber mit eingezeichnet.	77
Abbildung 28: Strukturausschnitt von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ in Projektion auf die ac-Ebene. Die eingezeichneten Polyeder stellen die $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe dar, wobei alle Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Kryptanden nicht eingezeichnet sind.	78
Abbildung 29: Koordination des Sb_7^{3-} -Anions in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ mit fehlgeordneter $[\text{Na}(\text{NH}_3)]^+$ -Einheit und möglichen Wasserstoffbrückenbindungen. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome an den Kryptanden nicht eingezeichnet.	81
Abbildung 30: Strukturausschnitt von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$ (ohne Wasserstoffatome) als Projektion auf die ab-Ebene. Zur besseren Übersicht sind nur die a-Positionen der fehlgeordneten $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]^+$ -Einheiten eingezeichnet.	82
Abbildung 31: Darstellung eines $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Pn}_7$ -Komplexes aus $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	88
Abbildung 32: Darstellung der H-Brücken in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine Ellipsoide und keine Kronenether-Wasserstoffatome eingezeichnet.	89
Abbildung 33: Darstellung von Anion 1 aus $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	96
Abbildung 34: Darstellung von Anion 2 aus $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	97
Abbildung 35: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$ als Projektion auf die ac-Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine der beiden möglichen Positionen des fehlgeordneten $[\text{NBu}_3\text{Me}]^+$ Kations gezeichnet.	98
Abbildung 36: Darstellung des $[\text{As}_7\text{H}]^{2-}$ Anions aus $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$. Schwingungsellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	102
Abbildung 37: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.	103
Abbildung 38: Darstellung des fehlgeordneten $[\text{As}_6\text{SbPh}]^{2-}$ -Anions in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$. Kleine Kugeln: Kohlenstoff; mittlere Kugeln: Arsen, große Kugeln: Antimon.	107
Abbildung 39: Darstellung der Koordinationssphären von Anion und Kation in der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$. Nur eine der beiden fehlgeordneten Positionen ist gezeigt. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.	108
Abbildung 40: Darstellung der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$ als Projektion auf die ab-Ebene.	110
Abbildung 41: Darstellung der Koordinationssphären von Anion 1 und Cs(1) in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	113
Abbildung 42: Darstellung der Koordinationssphären von Anion 2 und Cs(3) in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	114
Abbildung 43: Darstellung der beiden $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2^+$ -Sandwichkomplexe in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ mit möglichen Positionen von H-Brücken. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	115
Abbildung 44: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$ als Projektion auf die ac-Ebene ohne Wasserstoffatome.	117
Abbildung 45: Darstellung des zentralen molekularen Komplexes und der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.	121
Abbildung 46: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$ als Projektion auf die bc-Ebene. Die H-Brücken sind stellvertretend als gestrichelte Linien zwischen den beteiligten N und O Atomen eingezeichnet.	123
Abbildung 47: Schematische Darstellung eines Pn_{11}^{3-} -Anions.	126
Abbildung 48: Darstellung des As_{11}^{3-} -Anions, der koordinativen Umgebung von Cs(2) und der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.	128
Abbildung 49: Darstellung der Koordinationssphäre von Cs(2) in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	129
Abbildung 50: Darstellung der $[\text{CsAs}_{11}]^{2-}$ -Ketten und deren Koordination in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Ellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Alle H-Atome der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Nur die Kette oben links in der Abbildung ist mit ihrer koordinativen Umgebung gezeigt.	130

Abbildung 51: Darstellung des Sb_{11}^{3-} -Anions und der drei $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexe in der Kristallstruktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	134
Abbildung 52: Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	135
Abbildung 53: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination in der Struktur von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	143
Abbildung 54: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$ als Projektion auf die ac-Ebene.	144
Abbildung 55: Darstellung der beiden As_4^{2-} -Anionen, der $[(\text{Rb}_{0,65}\text{Cs}_{0,35})(2,2,2\text{-crypt})]^+$ -Komplexe, sowie der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[(\text{Rb}_{0,65}\text{Cs}_{0,35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Kohlenstoffatome nicht als Ellipsoide dargestellt. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.	147
Abbildung 56: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[(\text{Rb}_{0,65}\text{Cs}_{0,35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.	148
Abbildung 57: Darstellung der zentralen $[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5(\text{As}_6)(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2]$ -Einheit in der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	151
Abbildung 58: Darstellung eines ${}^\infty[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5(\text{As}_6)(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2]$ -Stranges aus der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	152
Abbildung 59: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ als Projektion auf die ac-Ebene mit Blickrichtung entlang der ${}^\infty[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5(\text{As}_6)(\text{Rb}(18\text{-Krone-6}))_2]$ -Stränge.	153
Abbildung 60: Darstellung der zentralen $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)]_2\text{Bi}_2$ -Einheit aus der Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	158
Abbildung 61: Darstellung der H-Brücken in der Struktur von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.	159
Abbildung 62: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ als Projektion auf die bc-Ebene.	160
Abbildung 63: Darstellung der zentralen $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)]_2\text{Bi}_2$ -Einheit und der Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur Ammoniak-Wasserstoffatome eingezeichnet.	163
Abbildung 64: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ als Projektion auf die ab-Ebene.	164
Abbildung 65: Darstellung der ${}^\infty[\text{Bi}^-]$ -Ketten aus der Struktur von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	168
Abbildung 66: Darstellung der Koordination der Bismutatome Bi(1), Bi(2), Bi(3) und Bi(4) durch Kaliumkationen. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	169
Abbildung 67: Darstellung der Koordinationssphären der Kaliumkationen K(1), K(2), K(3) und K(4) in der Struktur von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	170
Abbildung 68: Darstellung der verbrückenden Koordination der Ammoniakmoleküle in $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine H-Atome eingezeichnet.	171
Abbildung 69: Darstellung der durch Ammoniakmoleküle verknüpften Schichten in $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.	172
Abbildung 70: Darstellung des cyclo- $[(\text{Sn}(\text{Ph})_2)_2\text{SbSb}(\text{Ph})\text{Sb}]^{2-}$ Anions in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	177
Abbildung 71: Darstellung der Kationen- und Anionenkoordination in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	181
Abbildung 72: Darstellung der N-H \cdots N und N-H \cdots Se Brücken in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	183
Abbildung 73: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Die $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe sind in Polyederdarstellung gezeigt.	184
Abbildung 74: Darstellung der ${}^\infty[\text{RbSe}_3]^-$ Ketten in der Struktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	186
Abbildung 75: Darstellung der N-H \cdots Se Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	188
Abbildung 76: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Die $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe sind bis auf einen in Polyederdarstellung gezeigt.	189
Abbildung 77: Darstellung der Anionen- und Kationenkoordination in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Keine Wasserstoffatome eingezeichnet.	192
Abbildung 78: Darstellung der N-H \cdots N und N-H \cdots Se Wasserstoffbrücken in der Struktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	193
Abbildung 79: Darstellung eines Strukturausschnitts von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Die $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Komplexe sind als Polyeder gezeichnet.	194

5.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Elemente der Gruppe 15.	21
Tabelle 2: Dargestellte Festkörperverbindungen.	22
Tabelle 3: Sonstige verwendete Chemikalien.	23
Tabelle 4: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	27
Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	30
Tabelle 6: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.	31
Tabelle 7: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	36
Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	40
Tabelle 9: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{K}_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.	42
Tabelle 10: Kristallographische Daten von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.	48
Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$. Als vdW Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	52
Tabelle 12: : Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$.	55
Tabelle 13: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$ Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	58
Tabelle 14: Kristallographische Daten von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	61
Tabelle 15: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	63
Tabelle 16: Kenndaten der As_7^{3-} -Anionen in verschiedenen Verbindungen.	66
Tabelle 17: Alkalimetall-Heptaarsenid-Substrukturen.	68
Tabelle 18: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$.	71
Tabelle 19: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	74
Tabelle 20: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	75
Tabelle 21: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$ Als-vdW Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	78
Tabelle 22: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.	79
Tabelle 23: Kenndaten der Sb_7^{3-} -Anionen in verschiedenen Verbindungen.	83
Tabelle 24: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$.	86
Tabelle 25: Besetzungsanteile von As und Sb auf den einzelnen Positionen des Pn_7^{3-} Anions in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$.	88
Tabelle 26: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	90
Tabelle 27: Kristallographische Daten von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$.	94
Tabelle 28: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$.	101
Tabelle 29: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	103
Tabelle 30: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$.	106
Tabelle 31: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.	112
Tabelle 32: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.	116
Tabelle 33: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$.	120
Tabelle 34: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	122
Tabelle 35: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$.	127
Tabelle 36: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	131
Tabelle 37: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$.	133
Tabelle 38: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	136
Tabelle 39: Zusammenstellung der charakteristischen Werte für Pn_{11}^{3-} -Anionen aus verschiedenen Verbindungen.	137
Tabelle 40: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$.	142
Tabelle 41: Kristallographische Daten von $[(\text{Rb}_{0,65}\text{Cs}_{0,35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.	146
Tabelle 42: Wasserstoffbrückenbindungen in $[(\text{Rb}_{0,65}\text{Cs}_{0,35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	148
Tabelle 43: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.	150

Tabelle 44: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	153
Tabelle 45: Durchschnittliche Pn–Pn Abstände in einigen zyklischen Polypniktidanionen.	154
Tabelle 46: Kristallographische Daten von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	157
Tabelle 47: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	159
Tabelle 48: Eingesetzte Mengen an Bi und Rb für die Synthese von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	161
Tabelle 49: Kristallographische Daten von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	162
Tabelle 50: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å und für N 1.55 Å verwendet.	164
Tabelle 51: Kristallographische Daten von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.	167
Tabelle 52: Kristallographische Daten von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$.	175
Tabelle 53: Kristallographische Daten von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.	180
Tabelle 54: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å, für Se 1.90 Å und für N 1.55 Å verwendet.	182
Tabelle 55: Kristallographische Daten von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$.	185
Tabelle 56: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å, für Se 1.90 Å und für N 1.55 Å verwendet.	187
Tabelle 57: Kristallographische Daten von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.	190
Tabelle 58: Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Als vdW-Radien wurden für H 1.20 Å, für O 1.52 Å, für Se 1.90 Å und für N 1.55 Å verwendet.	193
Tabelle 59: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	200
Tabelle 60: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]\text{Na}_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	201
Tabelle 61: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.	202
Tabelle 62: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaAs}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.	203
Tabelle 63: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	206
Tabelle 64: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{As}_7)_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	209
Tabelle 65: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.	210
Tabelle 66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.	211
Tabelle 67: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.	214
Tabelle 68: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{K}_2(\text{As}_7)_2 \cdot 10\text{NH}_3$.	217
Tabelle 69: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$.	218
Tabelle 70: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8\text{NH}_3$.	220
Tabelle 71: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	221
Tabelle 72: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{Cs}(\text{PPh}_4)_2\text{As}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	222
Tabelle 73: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$.	224
Tabelle 74: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$.	225
Tabelle 75: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	227
Tabelle 76: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_3\text{Sb}_7 \cdot 5\text{NH}_3$.	229
Tabelle 77: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.	230
Tabelle 78: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{NaSb}_7 \cdot 3\text{NH}_3$.	231
Tabelle 79: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$.	233
Tabelle 80: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_3(\text{As}_{5,70}\text{Sb}_{1,30}) \cdot 6\text{NH}_3$.	234
Tabelle 81: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$.	237
Tabelle 82: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)]_2$.	238
Tabelle 83: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$.	240
Tabelle 84: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(2,2,2\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$.	241
Tabelle 85: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$.	242
Tabelle 86: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh}) \cdot \text{NH}_3$.	243

Tabelle 87: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.	246
Tabelle 88: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2(\text{As}_6\text{SbPh})_2 \cdot 5\text{NH}_3$.	249
Tabelle 89: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$.	250
Tabelle 90: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$.	251
Tabelle 91: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$.	252
Tabelle 92: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$.	253
Tabelle 93: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$.	255
Tabelle 94: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$.	256
Tabelle 95: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$.	257
Tabelle 96: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2\text{As}_4$.	257
Tabelle 97: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.	259
Tabelle 98: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[(\text{Rb}_{0.65}\text{Cs}_{0.35})(2,2,2\text{-crypt})]_2\text{As}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.	260
Tabelle 99: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.	261
Tabelle 100: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Rb}_2\text{As}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.	263
Tabelle 101: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	264
Tabelle 102: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	265
Tabelle 103: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	266
Tabelle 104: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Bi}_2 \cdot 7\text{NH}_3$.	267
Tabelle 105: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.	267
Tabelle 106: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $\text{KBi} \cdot \text{NH}_3$.	268
Tabelle 107: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$.	269
Tabelle 108: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Sb}_3\text{Sn}_2\text{Ph}_5] \cdot 2\text{NH}_3$.	271
Tabelle 109: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.	271
Tabelle 110: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.	271
Tabelle 111: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$.	272
Tabelle 112: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{RbSe}_3$.	272
Tabelle 113: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.	272
Tabelle 114: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]\text{RbSe}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.	272

5.4 Literaturverzeichnis

- [1] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1891**, 795.
- [2] A. C. Joannis, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, 114.
- [3] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, 29, 1556.
- [4] C. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1216.
- [5] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1299.
- [6] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1931**, 154, 1.
- [7] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1932**, B16, 183.
- [8] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, 29, 244.
- [9] H. W. Kohlschütter, *Naturwissenschaften* **1941**, 29, 241.
- [10] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1932**, B16, 195.
- [11] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 329.
- [12] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90.
- [13] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [14] P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 1700.
- [15] G. Helmchen, G. Staiger, *Angew. Chem.* **1977**, 119.
- [16] W. Höhle, J. Buresch, J. Wolf, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 489.
- [17] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 487.
- [18] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 485.
- [19] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 963.
- [20] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [21] V. Manriquez, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 95.
- [22] T. Meyer, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 69.
- [23] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 467.
- [24] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 13.

- [25] M. Driess, K. Merz, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem. , Int. Ed. Eng.* **1996**, 35, 2507.
- [26] K. Huebler, G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 483.
- [27] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 950.
- [28] M. Driess, K. Merz, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2507.
- [29] K. Hübler, G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 483.
- [30] F. Kraus, N. Korber, *Chemistry--A European Journal* **2005**, 11, 5945.
- [31] M. Somer, W. Honle, H. G. Von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 296.
- [32] N. Korber, H. G. Von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, 212, 85.
- [33] C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **2005**, 60, 277.
- [34] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1149.
- [35] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1977.
- [36] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 338.
- [37] N. Korber, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 124 & 125, 339.
- [38] R. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1988**, 1027.
- [39] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 561.
- [40] J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 31.
- [41] N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1107.
- [42] S. P. Mattamana, K. Promprai, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6222.
- [43] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 755.
- [44] C. H. E. Belin, H. Mercier, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1987**, 190.
- [45] W. Hönle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 491.
- [46] Hönle W., Krogull G., Peters K., von Schnering H.G., *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214, 17.
- [47] H. P. Abicht, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 7.

- [48] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 261.
- [49] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5177.
- [50] H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, W. Höhle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 98.
- [51] M. Baudler, T. Etzbach, *Chemische Berichte* **1991**, 124, 1159.
- [52] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4030.
- [53] N. Korber, M. Reil, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **2002**, 84.
- [54] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 770.
- [55] J. D. Corbett, A. Cisar, *Inorg. Chem.* **1977**, 2482.
- [56] A. N. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2537.
- [57] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357.
- [58] K. Wiesler, N. Korber, *Polyhedron* **2005**, 24, 1565.
- [59] K. Wiesler, N. Korber, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 188.
- [60] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden*, 3 ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975,
- [61] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995,
- [62] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 5 ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1997,
- [63] W. Massa, *Crystal Structure Determination*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 2000,
- [64] L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, 2 ed., Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH, Braunschweig/Wiesbaden 1995,
- [65] V. G. Tsirelson, R. P. Ozerov, *Electron Density And Bonding in Crystals: Principles, Theory and X-ray Diffraction Experiments in Solid State Physics*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia 1996,
- [66] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [67] STOE & Cie GmbH WinXPOW, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 2000
- [68] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97*, University of Göttingen, 1997
- [69] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, University of Göttingen, 1997
- [70] Brandenburg, K.; Berndt, M. *Diamond - Visual Crystal Structure Information System*, Crystal Impact GbR: Bonn, 1998

- [71] STOE & Cie GmbH *X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS*, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 1998
- [72] STOE & Cie GmbH *X-SHAPE Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 1998
- [73] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* **1983**, A39, 158.
- [74] Spek, A. L. *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2003
- [75] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, 11, 1003.
- [76] M. Somer, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 296.
- [77] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2000**, 17, 164.
- [78] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 467.
- [79] F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **2002**, 57, 963.
- [80] F. Gascoin, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10251.
- [81] G. Nazri, *Solid State Ionics* **1989**, 34, 97.
- [82] G. A. Nazri, C. Julien, H. S. Mavi, *Solid State Ionics* **1994**, 70-71, 137.
- [83] H. G. von Schnering, W. Wichelhaus, *Naturwissenschaften* **1972**, 59, 78.
- [84] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1981**, 155, 307.
- [85] K. Langer, R. Juza, *Naturwissenschaften* **1967**, 54, 225.
- [86] Y. Dong, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr. E* **2005**, E61, i223-i224.
- [87] H. G. Von Schnering, W. Höhle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 194.
- [88] G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **1961**, 309, 210.
- [89] H. G. von Schnering, H. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 356.
- [90] J. Schmedt auf der Gönne, S. Kaczmarek, L. van Wullen, H. Eckert, D. Paschke, A. J. Foecker, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 341.
- [91] C. Hadenfeldt, F. Bartels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1247.
- [92] A. E. Maslout, M. Zanne, F. Jeannot, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1975**, 14, 85.
- [93] H. G. von Schnering, G. Menge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 422, 219.
- [94] B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34B, 1162.
- [95] W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32B, 357.
- [96] F. Emmerling, C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 559.

- [97] P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 65.
- [98] J. Ellermann, A. Veit, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 307.
- [99] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 440, 171.
- [100] Schmettow W., von Schnering H.G., *Angew. Chem. , Int. Ed. Eng.* **1977**, 16, 857.
- [101] N. Korber, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **1997**, 212, 85.
- [102] T. Hanauer, F. Kraus, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 119.
- [103] N. Korber, F. Richter, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1996**, 2023.
- [104] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **2001**, 383.
- [105] N. Korber, F. Richter, *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **2001**, 216, 333.
- [106] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1512.
- [107] M. Grothe, N. Korber, *Dissertation* **2000**.
- [108] Schmettow W., von Schnering H.G., *Angew. Chem. , Int. Ed. Eng.* **1977**, 16, 857.
- [109] Wright, D.; Hopkins, A.; Stoodley, N. WO 9953111, **1999**, pp. 45.
- [110] W. Höhle, H. G. von Schnering, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1986**, 174, 82.
- [111] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [112] T. Hanauer, N. Korber, *Zulassungsarbeit* **2002**.
- [113] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, 15, 2681.
- [114] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155.
- [115] N. Korber, J. Daniels, *Acta Crystallogr. C* **1996**, C52, 2454.
- [116] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 965.
- [117] N. Korber, J. Daniels, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 2083.
- [118] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1992.
- [119] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6267.
- [120] M. A. Beswick, N. Choi, C. N. Harmer, A. Hopkins, M. McPartlin, D. Wright, *Science* **1998**, 281, 1500.
- [121] H. J. Breunig, M. E. Ghesner, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, 179, 971.
- [122] W. Höhle, J. Wolf, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 219.
- [123] S. Charles, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5303.

- [124] D. Dai, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 1837.
- [125] R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6921.
- [126] D. Nikolova, C. K. F. von Hähnisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 378.
- [127] A. R. J. Genge, N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **2001**, 1007.
- [128] H. G. von Schering, *IUPAC Congress, Köln 1983, Abstract of Papers*, 36.
- [129] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *accepted*.
- [130] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *eingereicht*.
- [131] J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Zulassungsarbeit* **2006**.
- [132] H. G. Von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Hoenle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 13.
- [133] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, 15, 2681.
- [134] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 965.
- [135] N. Korber, F. Richter, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1996**, 2023.
- [136] N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1107.
- [137] K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 572, 115.
- [138] H. G. Von Schnering, D. Fenske, W. Hoenle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 755.
- [139] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6036.
- [140] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1992**, 91.
- [141] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104.
- [142] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1833.
- [143] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155.
- [144] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 950.
- [145] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1117.
- [146] M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 87.
- [147] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 288.
- [148] M. Baudler, D. Ouzounis, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.* **1989**, 44b, 381.

- [149] M. Baudler, T. Etzbach, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1159.
- [150] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, 35, 1140.
- [151] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 59.
- [152] H. P. Abicht, W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 7.
- [153] W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 345.
- [154] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 261.
- [155] O. J. Scherer, J. Schwalb, M. Swarowsky, G. Wolmershauser, W. Kaim, R. Groß, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 443.
- [156] M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 185.
- [157] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershauser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 351.
- [158] H. G. Von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 372.
- [159] B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, J. C. Fetting, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9708.
- [160] F. Emmerling, N. Längin, D. Petri, M. Kroeker, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 171.
- [161] H. G. von Schnering, W. Höhle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 194.
- [162] C. Hirschle, F. Emmerling, C. Röhr, *Acta Crystallogr. C* **2001**, 57, 501.
- [163] T. Hanauer, F. Kraus, M. Reil, N. Korber, *Monatshefte fuer Chemie* **2006**, 137, 147.
- [164] N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr. B* **1971**, 27, 2288.
- [165] F. Emmerling, D. Petri, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2490.
- [166] G. Derrien, M. Tillard-Charbonnel, A. Manteghetti, L. Monconduit, C. H. E. Belin, *J. Solid State Chem.* **2002**, 164, 169.
- [167] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 29.
- [168] M. Reil, N. Korber, *Dissertation* **2003**.
- [169] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7200.
- [170] F. Kraus, J. Schmedt auf der Gönne, B. F. Disalle, N. Korber, *Chem. Commun.* **2006**, 2, 218.
- [171] G. Gnatzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **1961**, 309, 210.
- [172] G. Gnatzmann, W. Klemm, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **1961**, 309, 181.

- [173] C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2000**, 17, 164.
- [174] L. Xu, S. Bobev, J. El Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1838.
- [175] K. H. Whitmire, J. M. Cassidy, *Acta Crystallogr. C* **1992**, 48, 917.
- [176] O. Mundt, G. Becker, M. Rösler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42.
- [177] D. Dai, M. Whangbo, A. Ugrinov, S. C. Sevov, F. Wang, L. Li, A. Villesuzanne, A. B. Alekseyev, H. Liebermann, R. J. Buenker, *J. Phys. Chem.* **2005**, 109, 1675.
- [178] F. Emmerling, N. Längin, F. Pickhard, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2004**, 59, 7.
- [179] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7234.
- [180] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Acta Crystallogr. C* **2002**, C58, 45.
- [181] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 373.
- [182] H. J. Breunig, M. E. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 660, 167.
- [183] H. Preut, H. J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 81.
- [184] W. P. Neumann, K. König, G. Burkhardt, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1964**, 677, 18.
- [185] K. von Deuten, D. Rehder, *Acta Crystallogr. C* **1980**, 9, 167.
- [186] H. Puff, C. Bach, H. Reuter, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 17.
- [187] H. J. Breunig, K. H. Ebert, S. Guelec, J. Probst, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 599.
- [188] S. Roller, M. Draeger, H. J. Breunig, M. Ates, S. Guelec, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 319.
- [189] K. Von Deuten, D. Rehder, *Acta Crystallogr. C* **1980**, 9, 167.
- [190] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1939**, 241, 281.
- [191] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 476.
- [192] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 13.
- [193] V. Müller, G. Frenzen, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 205.
- [194] R. Staffel, U. Müller, A. Ahle, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1287.
- [195] J. Dietz, U. Müller, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1293.
- [196] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1397.
- [197] N. E. Brese, C. R. Randall, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 940.
- [198] G. Kräuter, K. Dehnicke, D. Fenske, *Chemiker Zeitung* **1990**, 114, 7.

- [199] V. Winter, E. Feldbaum-Möller, K. Fischer, P. Vogt, H. Sabrowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1311.
- [200] K. Hippler, P. Vogt, R. Wortmann, H. Sabrowsky, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1607.
- [201] H. Sabrowsky, V. Winter, E. Feldbaum-Möller, P. Vogt, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1837.
- [202] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 167.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Regensburg im Februar 2007

(Hanauer Tobias)